JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 478.

MIT 29 FIGUREN IM TEXT.

1 9 3 0

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1930.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 478. Bandes.

Seite

Stefan Goldschmidt, Edith Schulz und Hans Bernard, Über die Dehydrierung des o-Kresols. (5. Mitteilung über einwertigen Sauerstoff) 1

A. Binz, C. Räth und H. Maier-Bode, Über Tautomerie bei der 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure. (6. Mitteilung. Über Derivate des Pyridins) 22

Heinrich Wieland, Zenjiro Kitasato und Senji Utzino, Zur Konstitution der polymeren Knallsäuren. X. 43

Hans Fischer und Otto Moldenhauer, Über Chlorin e und davon abgeleitete Chloro-Porphyrine. Mit 3 Figuren im Text 54

L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. IV. Einige Umwandlungen des Capsanthins. Mit 1 Figur im Text 95

Arnold Weissberger, Emmerich Strasser, Heinrich Mainz und Walter Schwarze, Über die Autoxydation von α-Ketolen in alkalischer Lösung 112

Otto Diels und Anna Karstens, Über Dehydrierungen mit Selen. III. Mitteilung. Dehydrierung des Ergosterins, der Cholsäure und des Schellacks 129

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. VII. Mitteilung. (Mitbearbeitet von den Herren Ernst Petersen und Franz Querberitz) 137

K. v. Auwers, A. Ernecke und E. Wolter, Über den Einfluß von Substituenten auf Bildung und Umlagerungsfähigkeit acylierter Indazole 154

Julius v. Braun und Georg Lemke†, Über die Druckhydrierung des Cinchonins und das Bz-Tetrahydrochinolin. (V. Abhandlung über Bz-Tetrahydrochinoline und ihre Derivate) . 176

P. W. Neber, F. Föhr und P. Bauer, Über Substitutionsvorgänge bei doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen II . . 197

Hans Reihlen und Fritz Kraut, Über komplexe Cyanide. IV. Schwermetallverbindungen der Chrom-(III)-cyanwasserstoffsäure 219

E. Berl und O. Hefter, Über eine Abänderung der Molekulargewichtbestimmungsmethode nach Barger. Mit 4 Figuren im Text 235

Digitized by Google

Seite

R. Signer, Über eine Abänderung der Molekulargewichtbestimmungsmethode nach Barger. 34. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. Mit 20 Figuren im Text 246

Walter Fuchs und Wilhelm Stengel, Über den Abbau der Huminsäuren zu Benzolcarbonsäuren und Nitrophenolen. Mit 1 Figur im Text 267

Hans Fischer, Alois Merka und Ernst Plötz, Verhalten von Chlorophyllderivaten gegen Jodwasserstoff-Eisessig und gegen Schwefelsäure 283

A. Blumann und L. Schulz, Zur Kenntnis des Weihrauchöls . 303

Alphabetisches Autorenregister.

Alder, K., siehe O. Diels.
Auwers, K. v., A. Ernecke und E. Wolter 154.
Bauer, P., siehe P. W. Neber.
Berl, E., und O. Hefter 235.
Bernard, H., siehe St. Goldschmidt.
Binz, A., C. Räth und H. Maier-Bode 22.
Blumann, A., und L. Schulz 303.
Braun, J. v., u. G. Lemke† 176.
Cholnoky, L. v., siehe L. Zechmeister.
Diels, O., und K. Alder 137.
Diels, O., und A. Karstens 129.
Ernecke, A., siehe K. v. Auwers.
Fischer, H., A. Merka und E. Plötz 283.
Fischer, H., und O. Moldenhauer 54.
Föhr, F., siehe P. W. Neber.
Fuchs, W., u. W. Stengel 267.
Goldschmidt, S., E. Schulz und H. Bernard 1.
Hefter, O., siehe E. Berl.
Karstens, A., siehe O. Diels.
Kitasato, Z., siehe H. Wieland.
Kraut, F., siehe H. Reihlen.
Lemke†, G., siehe J. v. Braun.
Maier-Bode, H., siehe A. Binz.
Mainz, H., siehe A. Weissberger.
Merka, A., siehe H. Fischer.
Moldenhauer, H., siehe H. Fischer.
Neber, P. W., F. Föhr und P. Bauer 197.
Plötz, E., siehe H. Plötz.
Räth, C., siehe A. Binz.
Reihlen, H. und F. Kraut 219.
Schulz, E., siehe A. Blumann.
Schulz, E., siehe St. Goldschmidt.
Schwarze, W., siehe A. Weissberger.
Signer, R. 246.
Stengel, W., siehe W. Fuchs.
Strasser, E., siehe A. Weissberger.
Utzino, S., siehe H. Wieland.
Weissberger, A., E. Strasser, H. Mainz und W. Schwarze 112.
Wieland, H., Z. Kitasato und S. Utzino 43.
Wolter, E., siehe K. v. Auwers.
Zechmeister, L., und L. v. Cholnoky 95.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

478. Band

Über die Dehydrierung des o-Kresols;

von *Stefan Goldschmidt*, *Edith Schulz* und *Hans Bernard*.

(5. Mitteilung über einwertigen Sauerstoff.)

[Aus dem Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 3. Dezember 1929.)

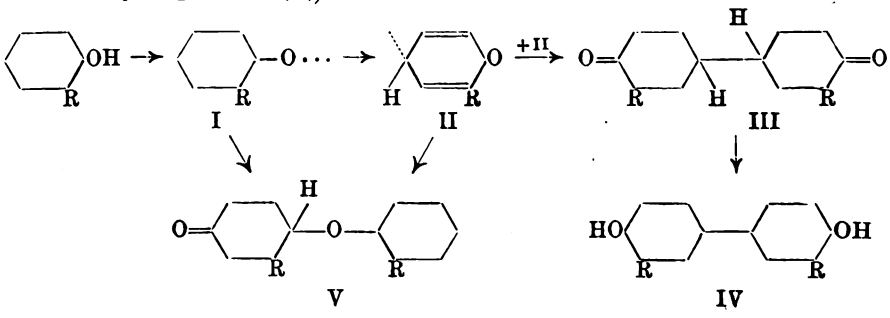
Phenole sind Körper, die sich im allgemeinen durch große Empfindlichkeit gegenüber Oxydationsmitteln auszeichnen. Unter den zahlreichen Arbeiten, die sich mit der Oxydation von Phenolen befassen, interessieren besonders die, in denen die Wirkung des Oxydationsmittels in einer Dehydrierung der Phenole besteht; diese findet unter Verkettung zweier Kerne statt, z. B. Oxydation von Phenol zu Diphenol[1]), von Thymol zu Dithymol[2]), von α-Naphtol zu Binaphtol[3]), von Pyrogallolmethyläther zu Coerulignon[4]) — die als Primärprodukte auftretenden Diphenole lassen sich dabei in manchen Fällen nicht fassen, sondern nur in Form der aus ihnen durch Oxydation entstehenden Dichinone isolieren —, ferner die Oxydation von Anthranol zu Dianthron[5]) und von β-substituierten Naphtolen zu Dehydronaphtolen.[6])

Für die Entstehung dieser Dehydrierungsprodukte gewinnt man ein anschauliches Bild, wenn man annimmt, daß

[1]) Dianin, B. 25 (III), 325 (1892). [2]) B 15, 1194 (1882).
[3]) B. 6 (II), 1252 (1873); Walder, B. 15, 1266 (1882).
[4]) Hofmann, B. 11, 333 (1878).
[5]) Dimroth, B. 34, 223 (1901).
[6]) Vgl. die Arbeiten von Pummerer über die Oxydation der Phenole, besonders B. 47, 2957 (1914) und B. 52, 1403 (1919).

Digitized by Google

die Primärreaktion am Sauerstoff angreift unter Bildung eines Aroxyls (I). Das unbeständige Aroxyl kann sich teilweise zum Ketomethyl (II) umlagern. Bindungen können dann entstehen, indem zwei Ketomethyle miteinander reagieren (z. B. Diphenolbildung (IV), Dianthronbildung (III)), oder aber Ketomethyl reagiert mit Aroxyl (Bildung der Dehydrophenole (V)).



Für diese Anschauung spricht die Isolierung von Aroxylen[1]) und die Beobachtung des einen von uns, daß bei der Oxydation einfacher Phenole unter gelinden Reaktionsbedingungen äußerst zersetzliche, tief gefärbte Körper entstehen, die die Eigenschaften von *Radikalen*, wahrscheinlich von *Aroxylen*[2]) besitzen. Solche Färbungen treten auf, wenn man z. B. Brenzkatechin, Hydrochinon-monomethyläther, o-Kresol oder Phenol mit Bleidioxyd oxydiert. Sie fehlen dagegen beim p-Kresol, dessen Dehydrierung durch Ferricyankalium eingehend von Pummerer und Mitarbeitern untersucht worden ist.[3]) Wir haben von den genannten Phenolen zum Studium dieser Erscheinungen zunächst das o-Kresol ausgewählt, weil seine durch Bleidioxyd erzeugte Oxydationsfarbe relativ am beständigsten ist.[4])

---

[1]) Pummerer, B. 47, 1472 (1914); 59, 2161 (1926); Goldschmidt, B. 55, 3197 (1922); A. 438, 202 (1924); 445, 123 (1925).

[2]) B. 55, 3194 (1922).

[3]) B. 55, 3116 (1922); 59, 1818 (1925).

[4]) o-Kresol ist zwar schon von Pummerer und Krannich der Oxydation mit Kaliumferricyanid unterworfen worden [B. 55, 3116 u. 3120 (1922)]; sie machen aber keine näheren Angaben über die erhaltenen Reaktionsprodukte, sondern schließen nur aus der roh be-

Digitized by Google

Die Dehydrierungsprodukte des o-Kresols.

Es stand bereits nach den ersten Vorversuchen fest, daß die Einwirkung von Bleidioxyd auf o-Kresol in mit Eisessig angesäuertem Äther selbst bei tiefen Temperaturen nicht einheitlich verläuft. Unter den verschiedenartigen Reaktionsprodukten interessieren besonders die Körper, die die tiefblaurote Farbe der Lösung hervorrufen. Diese haben die Eigenschaft, mit Lösungen von *Phenylhydrazin* oder *Hydrazobenzol* fast augenblicklich unter Entfärbung zu reagieren. Es ließ sich deshalb durch Titration z. B. mit Hydrazobenzol ermitteln, unter welchen Bedingungen eine maximale Erzeugung dieser gefärbten Stoffe eintritt.

Diese Titrationen ergaben zugleich, daß die Beständigkeit der erzeugten Oxydationsprodukte nicht ansreicht, um sie als solche zu isolieren. Daher erschien eine Reduktion zu den viel beständigeren Leukoverbindungen geboten, die sich durch Umsatz mit Phenylhydrazin leicht bewerkstelligen läßt.

Wir verfahren deshalb so, daß wir die Lösungen des *o-Kresols* bis zur Erzeugung des höchsten Oxydationswertes mit einem großen Überschuß an Bleidioxyd schütteln und dann sofort in Phenylhydrazin absaugen. Die Reduktionsprodukte sind frei von Stickstoff. Ihre Zerlegung gelingt dadurch, daß man zunächst durch Wasserdampfdestillation *nicht oxydiertes Kresol* entfernt, den *nicht flüchtigen* Anteil mit Petroläther und Benzin extrahiert und dann der Hochvakuumdestillation unterwirft. Der in Petroläther unlösliche Rückstand läßt sich durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Hochvakuumdestillation ebenfalls weiter zerlegen.

Wir gewinnen so *zwei Produkte*, die durch ihre Oxydationsfähigkeit zu gefärbten Körpern charakterisiert sind:

1. *o,o'-Bikresol* (IV, R=CH_3), das durch Reduktion von *Bikresochinon* entstanden ist. Das *Bikresochinon* selbst läßt sich als *Oxydationsprodukt* nachweisen, wenn man die Bleidioxyd-Rückstände der Kresol-oxydation mit Chloroform extrahiert.

2. Ein *rötliches Harz*, das zwar nicht krystallisiert, sich aber durch Hochvakuumdestillation reinigen läßt. Es

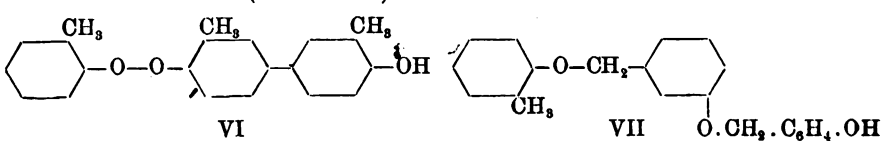
bestimmten Hydroxylzahl des reduzierten Oxydationsproduktes auf reichliche Ätherbildung.

Digitized by Google

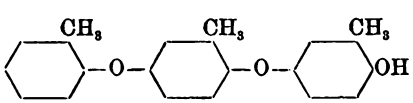
ist dadurch gekennzeichnet, daß durch *Oxydation* seiner Lösung mit Bleidioxyd die *tiefblaurote Farbe* wieder auftritt, die für die Oxydation von o-Kresol charakteristisch ist. *Der Körper ist somit das Leukoprodukt des blauroten Dehydrierungsproduktes des o-Kresols.*

Konstitution des Leukoproduktes.

Aus *Elementaranalyse* und *Molekulargewichtsbestimmung* folgt die Summenformel $C_{21}H_{20}O_3$; die Verbindung enthält also *drei Kresolkerne*, da nicht anzunehmen ist, daß durch die gelinde Oxydation Aufspaltung eines Kresolkernes eingetreten ist. Ihre Löslichkeit in Natronlauge zeigt das Vorhandensein von *phenolischem Hydroxyl*, das auch durch Bildung einer Methoxylverbindung bestätigt wird. Die Hydroxylbestimmung [1]) erweist die Anwesenheit nur *einer Hydroxylgruppe*. Damit ist für die Verknüpfung der drei Kresolkerne eine reine C–C-Bindung ausgeschlossen, weil in diesem Falle drei freie Hydroxylgruppen auftreten müßten. Zwei *Sauerstoffatome müssen daher an der Verknüpfung der Kerne beteiligt sein.* Sie können in *Peroxyd-* oder *Äther*bindung vorliegen. Doch ist die Annahme eines *Peroxydes* VI fast sicher auszuschließen allein wegen der Destillierbarkeit der Verbindung bei 200° ohne weitgehende Zersetzung. Im Falle der Ätherbindung kann entweder *ein gemischt aliphatisch-aromatischer Äther* (VII) oder ein *rein aromatischer Äther* vorliegen, wobei, wenn man zunächst nur die o- und p-Verkettung ins Auge faßt, fünf Isomere denkbar sind (VIII–XII).



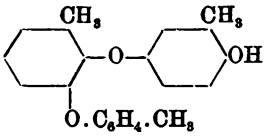
VI VII



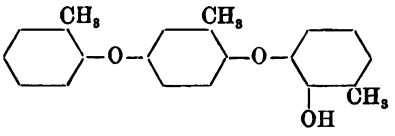
VIII

[1]) Tschugaeff u. Zerewitinoff, B. **40**, 2023 (1907); B. **43**, 3595 (1911).

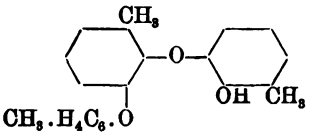
Digitized by Google



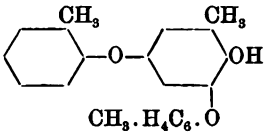
IX



X



XI



XII

Die Formulierung als *rein aromatischer Äther* erscheint von vornherein deshalb *wahrscheinlicher*, weil auch *Phenol* durch Oxydation mit *Bleidioxyd* in ätherischer Lösung eine ähnliche *unbeständige Färbung* wie *o-Kresol* gibt und die beiden Oxydationsprodukte wohl in gleichartiger Verkettung der Phenolkerne aufgebaut sind.

Abbauversuche am Leukoprodukt.

Eine sichere Entscheidung über die *Art* und den *Ort* der Verknüpfung der Kerne wurde zunächst durch Aufspaltung der Sauerstoffbindung zu treffen versucht; dabei war zu berücksichtigen, daß *aromatische Äther* durch Verseifungsmittel viel schwerer aufgespalten werden als *aliphatische.*[1])

Das *Leukoprodukt* zeigte sich gegen Jodwasserstoffsäure durchaus beständig; *damit schied für* seine Konstitution *die Formulierung als gemischter Äther* (VII) *aus.* Das Aufspaltungsverfahren von Schorigin, Erhitzen der Äther mit Natrium[2]), erwies sich nicht anwendbar, weil die Hydroxylgruppe mit dem Natrium reagierte und das entstandene Salz beim Erhitzen verkohlte. Auch bei der abgeänderten Arbeitsweise von K. Ziegler[3]) zeigte sich der störende Einfluß der Hydroxylgruppe. Schließlich gelang der Umsatz unter Verwendung eines Überschusses an flüssiger *Kalium–Natrium-*

[1]) Besonders leicht werden Oxy-Benzyläther aufgespalten: Pummerer, B. 58, 1818 (1925).

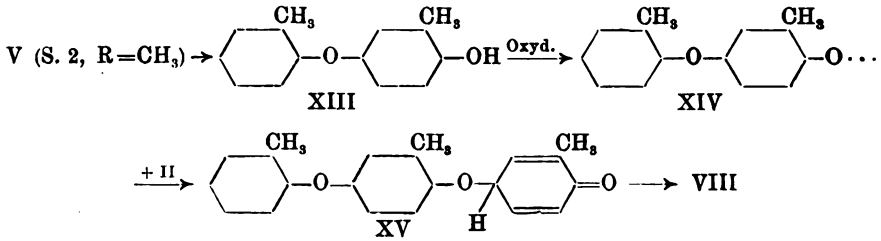
[2]) B. 56, 176 (1923). [3]) B. 56, 1740 (1923).

Digitized by Google

legierung und Schütteln bis zu 14 Tagen; doch wurden beim Aufarbeiten außer einer *schmierigen Masse* nur etwa 8 Proc. *Kresol* gefunden (berechnet auf vollständige Aufspaltung in Kresol).

Wenn die Aufspaltungsversuche somit keine Entscheidung über den Ort der Verknüpfung und damit über die möglichen Formeln VIII—XII gebracht haben, *so stellen sie doch die Natur des Leukoproduktes als rein aromatischen Oxyäther sicher.*

Die Entstehung eines derartigen Oxyäthers bzw. seines Oxydationsproduktes aus o-Kresol läßt sich im Rahmen der auf S. 2 entwickelten Vorstellungen gut verstehen.



Die anderen Oxytritolyläther (IX—XII) können entsprechend bei Umlagerung des primär gebildeten *Aroxyls* zu *o-Ketomethyl* entstehen.

Die Natur des roten Oxydationsproduktes.

Aus dem bis jetzt Gesagten ist zu folgern, daß das *Leukoprodukt* ein *einwertiges Phenol*, also das Reduktionsprodukt eines Radikals ist. Damit steht in Übereinstimmung sein Verhalten bei der *Dehydrierung mit Bleidioxyd*, durch die es in das rote Oxydationsprodukt (zu 86 Proc.) zurückverwandelt wird[1]), wie man durch Titration mit *Hydrazobenzol* feststellen kann. *Das rote Radikal ist nach seiner*

[1]) Daß der Wert nicht 100 Proc. erreicht, kann an der Zersetzlichkeit des Oxydationsproduktes liegen; die höchste Ausbeute an Oxydationsprodukt erreicht man beim Schütteln mit Bleidioxyd erst nach einigen Minuten.

Digitized by Google

$$\left(\mathrm{ROH} \underset{+\mathrm{H}}{\overset{-\mathrm{H}}{\rightleftarrows}} \mathrm{RO}\cdots\right)$$

Entstehung und seinem Verhalten ein Aroxyl; es ist unempfindlich gegen Luftsauerstoff, reagiert schon bei tiefer Temperatur mit Hydrazobenzol und addiert Triphenylmethyl unter Entfärbung.

Das *Aroxyl* steht in Lösung mit seinem *Dimeren im Gleichgewicht*; das Gleichgewicht, das sich langsam einstellt, liegt fast vollständig auf Seiten des Radikals; die Titration mit Hydrazobenzol ergibt 70—90 Proc. Radikal im Gleichgewicht. Dies folgt auch aus der *Prüfung* der Lösungen *auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes*; denn die Abweichungen sind so klein, daß sie im Colorimeter nicht mehr sicher festzustellen sind.

Synthese von Oxytolyläthern.

Da die Abbauversuche am Leukoprodukt keine sicheren Unterlagen für den Ort der Verknüpfung der 3 Kresolkerne erbracht haben, wurde versucht, durch Synthese unter den aufgezählten Oxytritolyläthern einen Entscheid zu treffen. Dabei blieb es dem Zufall überlassen, ob unter den vielen Möglichkeiten sofort die richtige getroffen wurde.

Die **Darstellung** aller *Oxytolyläther* erfolgt nach der Ullmannschen *Reaktion*: Kondensation von *Bromaryl* und *Phenol* durch Kalischmelze unter Zusatz von etwas *Kupferpulver*.[1]) Man kann entweder zunächst den entsprechenden *Methyläther* herstellen und dann mit Jodwasserstoffsäure verseifen (1) oder man kondensiert unmittelbar *Bromkresol* mit einem *Phenol* (2). Fast alle Kondensationen verlaufen unter Bildung reichlicher Mengen von Nebenprodukten.

Hergestellt wurden zunächst die Oxytritolyläther VIII und XII, besonders weil ihre Entstehung infolge der allgemeinen Begünstigung der *p-Substitution* beim *o-Kresol* einigermaßen wahrscheinlich erschien. Ferner ist bei ihnen durch die Besetzung der p-Stellung zur Hydroxylgruppe die Bildung eines *dimeren p-Dichinons*, dessen Entstehung bei der Oxydation von Phenolen oft begünstigt ist, un-

[1]) B. 38, 2211 (1905).

Digitized by Google

möglich gemacht. Zur Gewinnung des geradlinigen Oxytritolyläthers (VIII) war außerdem die Darstellung von *1-Methyl-2-oxy-5-o-kresoxybenzol* (XVI) notwendig; aus Gründen, die später folgen, wurde auch der geradlinige p-Methoxytetratolyl-äther (XVIII) synthetisiert.

Bei der direkten Darstellung von XVI nach 2. erhält man als Nebenprodukt etwas *oo'-Bikresol* (IV R=CH_3), das durch Reaktion des Kupfers mit 2 Molekülen Bromkresol entstanden sein muß.

Sämtliche *Oxytolyläther*, die aus mehr als 2 Kernen bestehen, müssen über den Methyläther (nach 1) dargestellt werden, da sie durch Oxydation in der Kalischmelze verschmieren.

p-Oxy-tritolyläther (VIII): Die Darstellung des Methylproduktes geht über den Oxyditolyläther (XVI), eine Bildung von Nebenprodukten wurde hier nicht beobachtet.

1-Methyl-2-oxy-3,5-di-o-kresoxybenzol (XII). Man erhält das Methylprodukt aus 2,4-Dibrom-o-kresol-methyläther (XIX) und o-Kresol (XIX—XX).

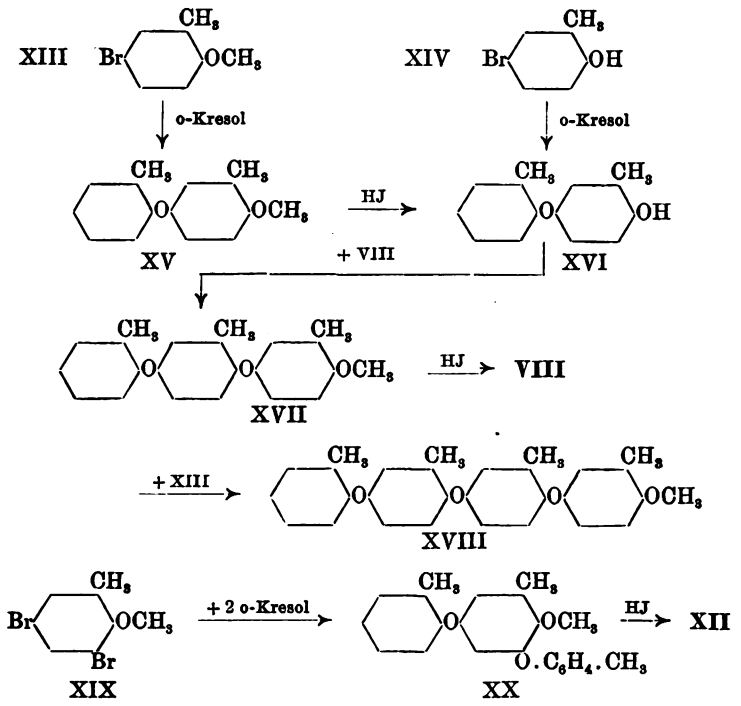
p-Methoxy-tetratolyl-äther (XVIII). Darstellung aus dem p-Oxy-tritolyläther (VIII) in entsprechender Weise.

In nicht übersehbarer Reaktionsfolge entstehen als Nebenprodukte in beträchtlicher Ausbeute der *Methyläther des 1-Methyl-2-oxy-5-kresoxybenzols* (XV) und ein Kondensationsprodukt, das zufolge von Molekulargewicht und Methoxylbestimmung aus 4 Kernen aufgebaut ist und eine Methoxylgruppe besitzt.[1])

Oxydation: Keiner der beiden Oxy-tritolyläther zeigt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in ätherischer Lösung die rote Oxydationsfarbe des Leukoproduktes. Dieses kann also nicht der Konstitution VIII und XII entsprechen, falls man nicht annimmt, daß die dargestellten *Oxyäther* bei der Verseifung ihrer Methylprodukte mit Jodwasserstoffsäure eine *Umlagerung erfahren*, also gar nicht mehr die abgeleitete Konstitution haben. Wenn dies der Fall wäre, müßte das *Leukoprodukt* bei der Verseifung seines *Methylproduktes* mit *Jodwasserstoffsäure* gleichfalls diese Umlagerung erfahren.

[1]) Vgl. auch die anormalen Reaktionsprodukte der Wurtz-Fittigschen Synthese z. B. aus Brombenzol und Natrium; vgl. hierzu Goldschmidt u. Schön, B. 59, 948 (1926).

Digitized by Google



Dies tritt aber *nicht* ein, da das *Leukoprodukt* nach Methylierung und Wiederverseifen *unverändert* zurückerhalten wird.

Von den Oxydationserscheinungen der dargestellten Äther ist noch von Interesse, daß die *geradlinigen Oxytolyläther* äußerst *unbeständige blaue Lösungen* liefern, wie sie beim *Hydrochinon-* und beim *Brenzcatechinmonomethyläther* schon bekannt sind. Unser *Leukoprodukt* muß also einer der drei übrigen *Oxy-tritolyläther* (IX—XI) sein. Daß überhaupt eine *Formulierung als Oxy-tritolyläther* angängig ist, dafür spricht ein *Vergleich* der *Eigenschaften* des *Leukoproduktes* mit denen der dargestellten Oxy-tritolyläther. Merkwürdig ist jedoch, daß der Siedepunkt des Leukoproduktes 10—15° höher liegt. Man mußte sich deshalb die Frage vorlegen, ob das Leukoprodukt nicht vielleicht doch aus mehr als 3 Kernen aufgebaut ist, daher wurde noch der geradlinige p-Methoxy-tetratolyl-äther (XVIII)

Digitized by Google

hergestellt, um auch die Eigenschaften eines derartigen Vierkernproduktes kennenzulernen. Diese sind jedoch nicht so, daß das Verhalten des Leukoproduktes etwa durch das Vorhandensein noch eines vierten Kernes erklärt wird, wobei man sich zudem über die Ergebnisse der Molekulargewichts- und der Hydroxylbestimmung hinwegsetzen müßte.

Experimenteller Teil.[1])

I. Darstellung des Leukoproduktes.

Gewinnung des Rohharzes.

90 g o-Kresol werden in 9 Liter feuchtem Äther (vorheriges Durchschütteln mit Wasser) gelöst und unter Zusatz von 400 ccm Eisessig auf ungefähr -10^0 gekühlt; dann wird mit 1600 g Bleidioxyd ohne weitere Kühlung lebhaft geschüttelt. Der Oxydationswert erreicht höhere Werte, wenn man die Konzentration an Kresol noch geringer wählt, trotzdem wurden die angegebenen Bedingungen eingehalten, um größere Mengen bei einer Oxydation verarbeiten zu können. Man ermittelt den Höchstwert der Oxydation durch Titration mit ungefähr $^n/_{50}$-Hydrazobenzollösung oder Phenylhydrazin oder auch einfach qualitativ aus der Tiefe der Färbung, die man bei der Entnahme einer Probe im Pipettenrohr recht gut beurteilen kann. Nach dem Titrieren bis zur Entfärbung dunkelt die Lösung beim Stehen stark nach.

Sobald der höchste Oxydationswert erreicht ist (nach 30—40 Minuten), wird die tief blutrote Lösung rasch vom Bleischlamm in überschüssiges Phenylhydrazin abgesaugt (25 g auf 45 g Kresol); die nunmehr gelbe Lösung wird zur Entfernung des Phenylhydrazins mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser, Sodalösung und schließlich nochmals mit Wasser durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat kurz getrocknet und der Äther verdampft. Den Rückstand befreit man durch Wasserdampfdestillation von unverändertem Kresol; im Kolben verbleibt neben der wäßrigen Lösung

[1]) Der experimentelle Teil ist — soweit nichts anderes angegeben — von E. Schulz bearbeitet.

Digitized by Google

ein schwarzbraunes, zähes Harz, das beim Erkalten erstarrt. Man gießt die wäßrige Schicht ab, solange sie noch warm ist. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die aus *o,o'-Bikresol* bestehen (vgl. weiter unten). Das Harz wäscht man mit heißem Wasser nach, trocknet und pulvert.

Beispiele für die Kontrolle des Oxydationsverlaufs.

2 Ansätze I und II mit je 90 g o-Kresol, 400 ccm Eisessig, 1600 g Bleidioxyd.

I. 18 Liter Äther. Anfangstemp. − 8°, Ausbeute 39,0 g Rohharz.
II. 9 „ „ . „ − 12°, „ 36,5 g „ .

10 ccm der Lösung verbrauchten nach den angegebenen Zeiten die verzeichneten Kubikzentimeter $^n/_{50}$-Hydrazobenzollösung.

Schüttelzeit (Min.)	I	II
25	3,84	—
30	4,90	3,38
35	5,00*) (tiefste Farbe)	4,57 (tiefste Farbe)
40	—	4,47

*) $T = + 6°$.

Meist stimmt der höchste Titrationswert mit der tiefsten Färbung überein; fehlt es an Eisessig oder Bleidioxyd, so bleiben die Oxydationswerte konstant oder steigen, während die Färbung schon abnimmt. Man muß deshalb stets *neben der Titration* auch die *Farbtiefe* kontrollieren und die Oxydation sofort abbrechen, sobald die Farbe heller wird.

Das nach den Pulvern und Trocknen hell- bis schwarzbraune Rohharz löst sich nach längerem Stehen fast vollständig in Natronlauge. Es ist mit brauner Farbe löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, unvollständig in Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff; das von Tetrachlorkohlenstoff Ungelöste besteht in der Hauptsache aus *Bikresol*, das in diesem Lösungsmittel kalt schwer löslich ist. Die Ätherlösung des Harzes zeigt beim Schütteln mit Bleidioxyd die rote Oxydationsfarbe.

Reinigung: Das Harz wird mit der doppelten Menge reinen Quarzsand gemischt und im Soxhlet zunächst mit *Petroläther* (Siedep. 30—50°), dann mit Benzin (Siedep. 60 bis 70°) und schließlich mit Benzin vom Siedep. 90—100° extrahiert. Die Extraktion ist beendet, wenn ein Äther-

Digitized by Google

auszug des Harz-Sandgemisches nicht mehr rot oxydiert wird. Bei dieser Prüfung muß man das Benzin erst vollständig verdunsten lassen, da durch seine Anwesenheit die Oxydation nach unseren Beobachtungen erschwert wird.

Benzin bzw. Petroläther werden abgedampft; der Rückstand wird in kaltem Tetrachlorkohlenstoff gelöst; hierdurch wird noch etwas Bikresol entfernt, das als gelbe krystalline Masse ungelöst bleibt. Man filtriert, dampft den Tetrachlorkohlenstoff ab und unterwirft den Rückstand im Säbelkolben der Hochvakuumdestillation (Siedecapillare!) im Stickstoffstrom. Die Extraktionen durch die drei Benzinfraktionen werden getrennt verarbeitet, da sie sich im Reinheitsgrad und in der Art der Beimengungen unterscheiden.

Fraktionen (1—0,5 mm): 1. Petrolätherextraktionen: a) Badtemp. 100—225°, roter weicher Vorlauf; b) Innentemperatur ungefähr 175° bis 235°: rotes, glashart erstarrendes Harz. 2. Benzinextraktionen: a) Innentemp. 155—165°: etwas Bikresol; b) Innentemp. 165—213°: ein rotes, sprödes Harz wie unter 1 b.

Diese Harzfraktion enthält die Hauptmenge der gesuchten Verbindung; zur vollständigen Reinigung muß das Rohdestillat noch 2—3 mal im Hochvakuum destilliert werden; es siedet dann bei 185—196°/0,15 mm.[1])

Im Kolben bleibt bei der ersten Destillation stets ein schwarzer kohliger Rückstand, der bei der Petrolätherextraktion gering ist, aber bei der Benzinextraktion (90—100°) etwas mehr als das Destillat ausmacht. Hier treten viel dampfförmige Zersetzungsprodukte auf.

680 g o-Kresol lieferten 215 g braunes Rohharz und daraus 31 g Rohdestillat. Bei jeder weiteren Destillation tritt ein Verlust von etwa $^1/_5$ der angewandten Menge ein.

Das Harz ist löslich in 2 n-Natronlauge, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Beim Verdunsten seiner Lösungsmittel hinterbleibt es stets in bräunlichen Tropfen, die auch bei längerem Stehen nicht krystallisieren. In gepulvertem Zustand ist es hellgelb, wird aber in kurzer Zeit klebrig und mißfarben braun (Oxydation?). Beim Erhitzen auf 200° zersetzt es sich unter Bildung von Kresol (Geruch!) und kohligem Rückstand.

---

[1]) Sämtliche Temperaturangaben sind unkorrigiert.

Digitized by Google

I. 5,805 mg Subst.: 16,76 mg CO_2, 3,37 mg H_2O. — II. 4,975 mg Subst.: 14,39 mg CO_2, 2,88 mg H_2O. — III. 4,513 mg Subst.: 13,06 mg CO_2, 2,57 mg H_2O. — Mol.-Gew. (kryosk.) 0,2053, 0,3593 g Subst. in 14,60 g Benzol: $\Delta = 0{,}237°$, $\Delta = 0{,}396°$. — 0,2599 g Subst. in 15,350 g Benzol: $\Delta = 0{,}251°$. — Hydroxylbestimmung: 0,1046 g Subst.: 7,9 ccm CH_4 (14,5°, 756,7 mm). — 0,1077 g Subst.: 8,5 ccm CH_4 (14,5°, 735,3 mm).

$C_{21}H_{19}O_2(OH)$	Ber.	C 78,72	H 6,29
	Gef.	„ 78,74, 78,89, 78,92	„ 6,49, 6,48, 6,37
Mol.-Gew.	Ber.	320	OH 5,32
	Gef.	295, 311, 337	„ 5,32, 5,56.

Oxydation des Leukoproduktes.

Zur Bestimmung des Oxydationswertes löst man 0,1601 g Reinprodukt in Äther, setzt 3 ccm Eisessig zu, füllt mit Äther auf 100 ccm auf. Dann wird bei − 21° mit 25 g Bleidioxyd geschüttelt; nach je 3 Minuten wird eine Probe von 10 ccm mit frischer $^n/_{50}$-Hydrazobenzollösung (in ausgekochtem Alkohol) titriert.

Die Lösung dunkelt nach der ersten Entfärbung wieder etwas nach; erst nach längerem Stehen (bis zu 1 Stunde) kann sie bleibend auf Gelb titriert werden. Dieses Nachdunkeln wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

10 ccm Oxydationslösung verbr. bis zur ersten Entfärbung nach 1 Min. 1,05, 4 Min. 2,10, 7 Min. 2,14, 10 Min. 1,76 ccm; bis zur bleibenden Entfärbung nach 7 Min. 2,2 ccm $^n/_{50}$-Hydrazobenzol. Oxydationswert nach 7 Min. 86 Proc. d. Th. ber. auf RO····.

Aufspaltungsversuche.

Mit Jodwasserstoff: 0,3 g *Reinharz* wurden mit 3 ccm *Jodwasserstoffsäure* (1,7) und 2 ccm Eisessig im Ölbad 5 Stunden gekocht; nach dem Abkühlen wurde durch schweflige Säure das Jod reduziert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt nur Spuren Kresol; im Rückstand blieb unverändertes Ausgangsmaterial. Einwirken von Jodwasserstoffsäure bis zur Dauer von einer Woche und 24 stündiges Erhitzen im Bombenrohr auf 200° (hierbei teilweise Verkohlung!) lieferten das gleiche Ergebnis.

Mit Kalium–Natriumlegierung: 4 g Reinharz in etwa 30 ccm absoluten Äther wurden zu der flüssigen Legierung aus 12 g Kalium und 2,4 g Natrium in einen Fraktionierkolben gegeben, durch den Stickstoff geleitet wurde. Das gelbbraune Salz der Substanz schied sich dabei unter Wasserstoffentwicklung aus. Als diese beendet war, wurde der Kolben zugeschmolzen und auf der Schüttelmaschine 14 Tage kräftig geschüttelt. Dabei färbte sich der Kolben-

Digitized by Google

inhalt schnell rein blau[1]); im Laufe einer Stunde trat Verfärbung ein. Nachdem der Kolben im Stickstoffstrom geöffnet war, wurde die überschüssige Kalium-Natriumlegierung durch Äther-Alkohol vernichtet. Dann wurde nach Zugabe von Wasser in einen mit Stickstoff gefüllten Scheidetrichter übergeführt, die wäßrige Schicht in überschüssige Schwefelsäure abgelassen und mit Wasserdampf destilliert. Dabei erhielt man einen schmierigen Rückstand und ein Destillat, in dem das Kresol quantitativ nach Keppler bestimmt wurde.[2]) Gef. 8 Proc. der bei vollständiger Aufspaltung in Kresol berechneten Menge. Ferner wurde das Kresol auch als *2,4-Dibrom-kresol* herauspräpariert und durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Methylierung. 1,8 g Reinharz wurden im Stickstoffstrom im Rundkölbchen am Steigrohr in 2 n-Natronlauge unter allmählicher Zugabe von überschüssigem Dimethylsulfat methyliert. Man überzeugte sich von der Vollständigkeit der Methylierung durch Ansäuern der wäßrigen Lösung (nur ganz schwache Trübung). Das ausgefallene Methylierungsprodukt wurde mit Äther aufgenommen. Die trocken mißfarbene, braune, spröde Substanz darf in ätherischer Lösung beim Schütteln mit Bleidioxyd keine rote Färbung mehr geben.

0,6 g getrocknetes Rohprodukt wurden durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Essigsäureanhydrid im Ölbad entmethyliert. Das Verseifungsprodukt zeigte in Ätherlösung beim Schütteln mit Bleidioxyd die gleiche intensive Rotfärbung wie die ursprüngliche Substanz.

II. Darstellung von Oxytolyläthern und ihrer Methylprodukte.

1. *Ausgangsmaterialien.*

4-Brom-o-kresol (XIV). Durch Bromieren von o-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff.[3]) Man destilliert jedoch nicht mit Wasserdampf, sondern saugt etwa $^1/_4$ Stunde nach dem Bromieren das im Verlauf der Reaktion ausgefallene Bromkresol ab (bei längerem Stehen geht es wieder in Lösung!), wäscht mit wenig Wasser, preßt hydraulisch ab und krystallisiert aus Benzin 70—90° unter Zusatz von Carboraffin. Der beim Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibende stark verunreinigte Teil wurde für unsere Versuche in rohem Zustand zur Herstellung des Methyläthers verwandt.

[1]) Wohl durch Kaliumkohlenwasserstoffe, die sich bei der Spaltung bilden (vgl. Ziegler, B. **56**, 1740 (1923).

[2]) Fr. **33**, 473 (1896).

[3]) Zincke, A. **350**, 273 (1906).

Digitized by Google

4-Brom-o-kresolmethyläther. Analog dem Dibrom-o-kresolmethyläther (s. unten). Der Äther wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt.

1-Methyl-2-oxy-5-kresoxybenzol (XVI).

Methyläther: In einem mit Steigrohr versehenen Jenaer Rundkolben werden 20 g o-Kresol und 8,4 g Kaliumhydroxyd im Ölbad bis zur Lösung erhitzt (Außentemp. etwa 160°), dann 1 g Kupferpulver und 30 g 4-Brom-o-kresolmethyläther zugefügt. Die Außentemperatur wird bis 250° gesteigert und 7 Stdn. konstant gehalten (Vorversuche!). Der Kolbeninhalt wird noch *lauwarm* mit Wasser und verdünnter Natronlauge, dann mit Äther versetzt und durchgeschüttelt; die Ätherschicht wird abgetrennt, mit Schwefelsäure und schließlich mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird im Vakuum von 11 mm destilliert. Vorlauf bis 116°: nicht umgesetzter Bromkresolmethyläther; 170—179°: gelbes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Im Kolben bleibt ein brauner Rückstand. Ausbeute an Rohprodukt 17,5 g (= 51,5 Proc. d. Th.). Der Methoxyditolyläther (XV) ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man weiße, längliche Prismen von Schmelzp. 44—44,5°.

4,277 mg Subst.: 12,41 mg CO_2, 2,81 mg H_2O. — Mol.-Gew. (kryosk.) 0,1828, 0,2799 g Subst., in 13,59 g Benzol: Δ = 0,325°, 0,492°. Methoxylbestimmung: 4,395 mg Subst.: 4,45 mg AgJ.

	$C_{14}H_{13}O(CH_3O)$			
Ber.	C 78,91	H 7,07	Mol.-Gew. 228	CH_3O 13,6
Gef.	„ 79,13	„ 7,18	„ 209, 209	„ 13,4.

Entmethylierung: 15 g *Methyläther* (XV) werden mit 36 ccm *Jodwasserstoffsäure* (1,7) und 12 ccm Essigsäureanhydrid $2^1/_4$ Stunden am Steigrohr im Ölbad gekocht. Die Beendigung der Verseifung erkennt man daran, daß eine mit schwefliger Säure behandelte Probe in Natronlauge vollständig löslich ist. Großer Überschuß und längere Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sind zu vermeiden, da sie nicht ohne Einwirkung auf das entmethylierte Produkt

Digitized by Google

ist.[1]) Man entfärbt nach dem Erkalten mit schwefliger Säure, gießt die wäßrige Schicht vom Öl ab und löst das Öl in Äther. Die Ätherschicht wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Im Vakuum von 11 mm destilliert der *Oxyditolyläther* (XVI) bei 188—191° als bräunliches Öl, das nach längerem Stehen und Reiben erstarrt. Ausbeute 8,5 g (59,8 Proc. d. Th.). Zur Entfernung von Schmieren preßt man hydraulisch zwischen gehärtetem Filtrierpapier ab. Den Preßkuchen löst man in Petroläther 30—50° und läßt teilweise abdunsten; dabei verbleiben farblose plattenförmige Krystalle vom Schmelzp. 46°. Die Substanz ist etwas löslich in Wasser, spielend löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Darstellung von XVI nach Ullmann. 116 g o-Kresol und 60 g Kaliumhydroxyd werden auf 160° Außentemperatur erhitzt und nach Lösung 0,5 g Kupferpulver und 40 g 4-Brom-o-Kresol zugefügt. Die Temperatur wird auf 240° gesteigert und konstant gehalten; Dauer von Beginn der Reaktion an 1 Stunde. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, die Ätherlösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Im Vakuum werden zuerst beträchtliche Mengen überschüssigen Kresols abdestilliert; dann wird in einem kleineren Kölbchen wiederholt fraktioniert. Man erhält schließlich ein gelbes Öl vom Siedep. 187—196° (11 mm), das nach Animpfen und Reiben allmählich erstarrt. Der geringe Vorlauf ist bromfrei; den Nachlauf der ersten Destillation bildet eine zähe gelbe Masse, die spontan, aber unvollständig erstarrt. Beim Verreiben mit Tetrachlorkohlenstoff erhält man daraus wenig *o,-o'-Bikresol* (0,2 g) vom Schmelzp. und Mischschmelzp. 160 bis 161°. Im Kolben hinterbleibt viel schwarzes Pech. Ausbeute: 10,8 g Rohdestillat (22,7 Proc. der Th.), 5,4 g Reinprodukt.

---

[1]) Bei einem Entmethylierungsversuch mit einem 10 fachen Überschuß an Jodwasserstoffsäure und 15 stündigem Erhitzen wurde ein krystallines Produkt erhalten, das sich als o-o'-Bikresol erwies. Je mehr Jodwasserstoffsäure man anwendet und je länger man erhitzt, um so dunkler ist das Entmethylierungsprodukt gefärbt.

Digitized by Google

4,168 mg Subst.: 12,02 mg CO_2, 2,54 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber.	C 78,60	H 6,59
	Gef.	„ 78,65	„ 6,82.

Oxydation. Die Ätherlösung des *Oxy-ditolyläthers* zeigt beim Schütteln mit Bleidioxyd eine unbeständige stahlblaue Oxydationsfarbe, die sich bei Zimmertemperatur aber schon in wenigen Sekunden über eine grüne Mischfarbe nach Gelb zersetzt. Die Farbe der Lösung folgt beim Verdünnen nicht dem Beerschen Gesetz und zeigt beim Abkühlen auf $-21°$ starke Farbaufhellung (Radikal). Bei $-21°$ findet keine Oxydation statt.

Zur Bestimmung des Oxydationswertes schüttelt man je 25 ccm einer $^n/_{100}$-Lösung der Substanz in Äther mit 5 g Bleidioxyd eine bestimmte Zeit bei Zimmertemperatur, läßt bei $-21°$ absitzen, gießt vom Bleischlamm ab, titriert mit einer frisch hergestellten $^n/_{100}$-Lösung von Hydrazobenzol in ausgekochtem Alkohol und bestimmt das Volum der abgegossenen Oxydationslösung nachträglich. Die Lösung grünt nach der Titration nach; je 10 ccm der Oxydationslösung verbrauchten bis zur ersten Entfärbung:

nach 2 Sek. 0,36 ccm; 3 Sek. 0,40 ccm;
5 Sek. 0,25 ccm $^n/_{100}$-Hydrazobenzol.

Dem höchsten Titrationswert nach 3 Sekunden entspricht ein Oxydationswert von 3,6 Proc., ber. auf RO····.

2-Methoxy-5,5'-tritoyläther (XVII).

Der Äther wird aus 40 g 1-Methyl-2-oxy-5-o-kresooxybenzol (XVI), 42,8 g 4-Bromkresol-methyläther, 10,5 g Kaliumhydroxyd und 2 g Kupferpulver wie oben dargestellt. Die Reaktion beginnt bei ungefähr 185°, die Temperatur wird im Verlauf von $2^1/_2$ Stunden bis 250° gesteigert. Weiter wird wie bei der Darstellung des p-Oxyditolyläthers verfahren.

Fraktionen: I. (11 mm) bis etwa 200°: Vorlauf aus nicht umgesetztem 4-Bromkresolmethyläther und Oxyditolyläther. II. bei 0,3 mm 179—191°: 28,8 g (46 Proc. d. Th.) eines zähflüssigen gelben Öles (Methoxy-tritolyläther), dessen Farbe durch dreifache Destillation fast völlig verschwindet. Es zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Später erstarrte eine Probe nach $^1/_2$ jährigem Stehen zu einer büschelförmigen Krystallmasse; nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol Schmelzp. 49,5—50°. Zur Analyse und zu allen anderen Versuchen war die Substanz bereits in ihrer öligen Form verwendet worden.

4,723 mg Subst.: 13,70 mg CO_2, 2,82 mg H_2O. — Methoxylbestimmung. 5,093 mg Subst.: 3,42 mg AgJ.

Digitized by Google

$C_{21}H_{19}O_2(CH_3O)$	Ber.	C 79,00	H 6,63	CH_3O 9,28
	Gef.	„ 79,11	„ 6,68	„ 8,87.

2-Oxy-5,5′-tritolyläther (VIII).

25 g Methoxy-5,5′-tritolyläther werden mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) und 13 ccm Essigsäureanhydrid am Steigrohr im Ölbad unter Durchleiten von Kohlensäure 3 Stunden gekocht. Prüfung auf Vollständigkeit der Entmethylierung. Weiterhin verfährt man wie S. 16 beschrieben. Niedersiedende Produkte (z. B. etwas abgespaltenes Kresol) entfernt man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durch Erhitzen bis auf 200° Außentemperatur; dann destilliert man im Stickstoffstrom im Hochvakuum. Siedep. 170—188°/0,13 mm. Ausbeute 18,6 g (77,5 Proc. d. Th.). Der Oxytritolyläther (VIII) ist ein gelbes, nach dreimaliger Destillation nur noch schwach gefärbtes, sehr zähes Öl, das sich beim Stehen an der Luft bald wieder von oben her bräunt. Es ist löslich in 2 n-Natronlauge und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4,271 mg Subst.: 12,35 mg CO_2, 2,51 mg H_2O. — 0,1994 g, 0,3846 g Subst. in 14,33 g Benzol: $\Delta = 0{,}224°$, $\Delta_2 = 0{,}446°$.

$C_{21}H_{20}O_3$	Ber.	C 78,71	H 6,30	M 320
	Gef.	„ 78,86	„ 6,57	„ 311, 301.

Oxydation. Eine genügend verdünnte ätherische Lösung der Substanz (n/500) wird bei Zimmertemperatur beim Schütteln mit Bleidioxyd bis zu 6 Sekunden stahlblau, nach 9 Sekunden fast farblos und nach weiterem Schütteln rot gefärbt. Schließlich wird sie allmählich gelb. Für die Farbänderungen spielt die Anwesenheit des Bleidioxyds keine Rolle. Oxydiert man bei — 21°, so tritt sofort die Rotfärbung auf.

Bestimmung des Oxydationswertes. Wie oben. Höchster Wert 4 Proc. (durch 10 Sekunden Schüttelzeit) Ber. auf RO····.

2-Methoxy-5,5′-5″-tetratolyläther (XVIII).

20 g *Oxytritolyläther* (VIII), 14,3 g *4-Brom-o-kresol-methyläther*, 3,5 g Kaliumhydroxyd, 1 g Kupferpulver werden im Stickstoffstrom auf 235° erhitzt und die Temperatur 4 Stunden konstant gehalten. Weiter verfährt man wie bei der Darstellung von Oxyditolyläther angegeben, nur arbeitet man bis zum Ansäuern und bei den Destillationen im Stickstoffstrom. Vorlauf (11 mm): 3,6 g 4-Bromkresolmethyläther, (0,5 mm): 8 g Oxytritolyläther (VIII); Hauptfraktion: 8,4 g (30,6 Proc. d. Th.) Methoxytetratolyläther (XVIII) bei 220—238°/0,13 mm. Er ist

Digitized by Google

ein gelbes, sehr zähes Öl, das in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

4,723 mg Subst.: 13,73 mg CO_2, 2,77 mg H_2O. — Mol.-Gew. (kryosk.) 0,2064 g, 0,3623 g Subst. in 13,37 g Benzol $\Delta = 0{,}192°$, $= 0{,}340°$ Methoxylbestimmung: 0,4260 g Subst.: 0,2288 g AgJ.

$C_{28}H_{26}O_3$ (CH_3O)	Ber. C 79,06	H 6,41	M 440	CH_3O 7,05
	Gef. „ 79,28	„ 5,56	„ 402, 400	„ 7,10.

Entmethylierung: Das bei der Methoxylbestimmung erhaltene Verseifungsprodukt wurde ohne Destillation zu den folgenden Versuchen verwendet.

Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Bleidioxyd Farberscheinungen wie beim Oxy-tritolyläther (VIII). Oxydationswertbestimmung mit $^m/_{500}$-Lösung bei $-21°$ wie beim Oxytritolyläther (VIII). Höchster Wert (nach 2 Sekunden) ber. auf RO···· 11 Proc.

1-Methyl-2-methoxy-3,5-di-o-kresoxybenzol (XX).

100 g 4,6-Dibromkresol-methyläther (XIX)[1]) und 99,6 g o-Kresol werden mit 50 g Kaliumhydroxyd und 1 g Kupferpulver wie oben kondensiert. Vorlauf (11 mm) bis 200°, aus ihm krystallisiert nach längerem Stehen 1-Methyl-2-methoxy-5-o-kresoxybenzol (XV) (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt); Hauptfraktion unter geringer Zersetzung bei 235—237°/11 mm; durch wiederholte Destillation im Hochvakuum entfernt man den Rest an beigemengtem Vorlauf. Die Verbindung XX siedet schließlich bei 165—177°, 0,2 mm.

Das gelbe Öl ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, es erstarrt auch bei monatelangem Stehen nicht.

5,291 mg Subst.: 15,30 mg CO_2, 2,24 mg H_2O. — Mol.-Gew. (kryosk.): 0,1410 g Subst. in 13,056 g Benzol: $\Delta = 0{,}183°$. Methoxylbestimmung: 0,2419 g Subst.: 0,1650 g AgJ.

$C_{21}H_{19}O_2$ (CH_3O)	Ber. C 78,88	H 6,62	M 334,8	CH_3O 9,28
	Gef. „ 78,86	„ 6,85	„ 314	„ 9,01.

Im Kolben hinterbleibt bei der ersten Destillation viel Rückstand, der jedoch bei 220—240°, 0,2 mm destilliert.

5,138 mg Subst.: 14,76 mg CO_2, 2,84 mg H_2O. — Mol.-Gew. 0,2077 g 0,2986 g Subst. in 13,43 g Benzol: $\Delta = 0{,}173°$, $= 0{,}255°$. — Methoxylbestimmung 0,2492 g Subst.: 0,1650 g AgJ. — 0,2442 g Subst.: 0,1566 g AgJ.

[1]) Darst. nach Kohn M. 46, 664 (1926).

Digitized by Google

$C_{29}H_{28}O_4$	Gef.	C 79,25	H 6,47	M 446, 436	CH_3O	7,05	
	Ber.	„ 78,35	„ 6,18	„ 440	„	8,75, 8,48[1]).	

1-Methyl-2-oxy-3,5-di-o-kresoxy-benzol (XII)

10 g des Methyläthers XX werden in Portionen von etwa 2 g (bei größeren Portionen bleibt die Entmethylierung unvollständig) mit je 6,4 ccm Jodwasserstoffsäure (1,70) und 1,6 ccm Essigsäureanhydrid unter Durchleiten von Kohlendioxyd 2 Stunden im Ölbad erhitzt (Kontrolle auf Vollständigkeit!).

Weiter verfährt man wie bei der Entmethylierung des Methoxyditolyläthers beschrieben. Das Reaktionsprodukt (XII) destilliert im Hochvakuum im Stickstoffstrom bei 173—181°/0,2 mm. Es ist ein gelbes Öl, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

4,420 mg Subst.: 12,75 mg CO_2, 2,55 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$	Ber.	C 78,71	H 6,30
	Gef.	„ 78,67	„ 6,45.

Oxydationsfarbe: schwach rötlich gelb; höchster Oxydationswert 2,2 Proc. d. Th. Bestimmung wie oben.

o-o'-Bikresol (Bernard).

Das nach Extraktion des Petroläthers hinterbleibende Gemisch aus Rohharz und Sand wird mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels der Hochvakuumdestillation unterworfen.[2]) Man erhält als Destillat eine krystallin erstarrende Masse, beim Verreiben derselben mit wenig kaltem Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff hinterbleiben fast farblose Krystalle. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff schmelzen sie bei 160—161°. Mischschmelzp. mit o-o'-Bikresol: unverändert.

---

[1]) Die mangelhaften Analysenzahlen beruhen wohl darauf, daß dem 4-Kernprodukt noch etwas 3-Kernprodukt beigemengt ist. Auf eine eingehendere Untersuchung wurde verzichtet, da die in unübersichtlicher Weise gebildete Verbindung kein Problem in Zusammenhang mit unseren Untersuchungen bot.

[2]) Man kann das o-o'-Bikresol auch durch fraktionierte Destillation des Rohharzes ohne vorhergehende Extraktion mit Petroläther-Benzin gewinnen.

Digitized by Google

Bikresochinon (Bernard)
(3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenochinon).

0,4 g o-o'-Bikresol werden in 80 ccm reinem, siedendem Benzol gelöst und mit 6 g Bleidioxyd 3—5 Minuten bei gelindem Sieden erhalten. Man filtriert rasch durch ein erwärmtes Filter; das o-o'-Bikresochinon scheidet sich in rötlichen konzentrisch oder in Büscheln angeordneten nadelförmigen Krystallen aus. Eine weitere Menge erhält man durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Zugabe von Petroläther.

Das Bikresochinon ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Wasser und Natronlaugen lösen nicht. Bei 150° Zersetzung ohne vorheriges Schmelzen.

4,326 mg Subst.: 12,60 mg CO_2, 2,29 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2$	Ber.	C 79,30	H 5,67
	Gef.	„ 79,44	„ 5,92.

Gewinnung des Bikresochinons durch Oxydation von o-Kresol (Bernard).

5 g o-Kresol werden in 100 ccm feuchtem Äther gelöst und mit 5 ccm Eisessig und 45 g Bleidioxyd unter Wasserkühlung 3—5 Minuten geschüttelt. Die Lösung färbt sich blutrot und erwärmt sich bis zum Sieden des Äthers. Man läßt dann unter häufigem Schütteln 5 bis 6 Stunden stehen (fast völlige Entfärbung). Der abgesaugte Bleidioxydschlamm wird nach dem Trocknen mit 50 ccm Chloroform im Soxhlet extrahiert. Beim Erkalten des Extraktes erhält man gelbrote Krystalle, die aber trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol noch viel Blei enthalten.

Digitized by Google

Über Tautomerie bei der 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure;

von *A. Binz*, *C. Räth* und *H. Maier-Bode*.

6. Mitteilung.[1]) Über Derivate des Pyridins.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 20. Dezember 1929.)

Die Arsenierung in der Benzolreihe kann bekanntlich auf dem Diazowege nach Bart wie auch durch Verschmelzen mit Arsensäure nach Béchamp erfolgen und führt jeweils zu demselben Produkt, wie am Beispiel der Arsanilsäure ersichtlich. Wir erwarteten deshalb, die von uns nach dem Diazoverfahren dargestellte und als *2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure*[2]) bezeichnete Verbindung werde sich auch durch Verschmelzen von 2-Oxy-pyridin mit Arsensäure erhalten lassen. Indessen machten wir hier wiederum[3]) die Erfahrung, daß auf dem Arsengebiete die Benzolchemie keine Rückschlüsse auf die Pyridinchemie gestattet: Je nach der Dauer des Verschmelzens ergaben sich zwei verschiedene Produkte.

Bei *kurzer* Schmelzdauer entstand dieselbe Arsinsäure, die wir schon als Produkt des Bartschen Verfahrens beschrieben haben. Die Verbindung zeigt unter gewöhnlichen Bedingungen *keinen Schmelzpunkt* und löst sich *schwer* in Wasser. Die Dosis tolerata pro Gramm Maus beträgt[4]) (subcutan) 6 mg der Arsinsäure, die als Dinatriumsalz gelöst wurde. Wir halten dieses Produkt für die *2-Pyridon-5-arsinsäure* (I). Die bisher[5]) hierfür aufgestellte Formel einer 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure ist dementsprechend zu ändern.

Dagegen erhält man bei längerer Schmelzdauer eine Arsinsäure von derselben Zusammensetzung, aber von anderen

[1]) V. Mitt. A. 475, 136 (1929). [2]) A. 455, 127 (1927).
[3]) s. die V. Mitteilung.
[4]) C. Räth, Tierärztl. Rundschau 1927, Nr. 48.
[5]) Binz u. Räth, a. a. O.

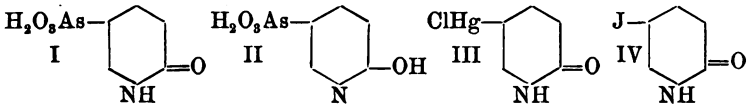
Digitized by Google

Eigenschaften: der *Schmelzpunkt* schwankt bei den verschiedenen Darstellungen zwischen 200 und 230°, und die Verbindung löst sich *leichter* in Wasser als I. Die Dosis tolerata pro Gramm Maus beträgt nur 4 mg (subcutan wie oben). Diese Verbindung ist nach unserer Ansicht die 2-*Oxy-pyridin-5-arsinsäure* (II), wahrscheinlich gemischt mit kleineren oder größeren Mengen von I.

Die Reaktion in der Schmelze scheint so zu verlaufen, daß bei gelindem Erhitzen eine Veresterung des 2-Pyridons bzw. 2-Oxy-pyridins mit Arsensäure eintritt:

$$(C_5H_4N)OH + AsO_4H_3 = (C_5H_4N)O.AsO_3H_2 + H_2O.$$

In diesem Stadium, während das Wasser entweicht, läßt sich mit unterphosphoriger Säure keine Arsenoverbindung nachweisen, wohl aber nach Steigerung der Temperatur, indem jetzt offenbar das Arsen in Parastellung an den Kern tritt und sich zunächst Arsinsäure I, bei längerer Schmelzdauer Arsinsäure II bildet.



Hiergegen könnte man einwenden, daß im allgemeinen die Ketoformen die beständigeren sind[1]) und durch Erhitzen aus den Enolformen entstehen, indessen dürfte in diesem Falle eine Ausnahme vorliegen, weil bei II eine salzartige Bindung der Arsengruppe am basischen Stickstoff und damit eine größere Stabilität möglich ist, und weil es sich außerdem nicht um eine desmotrope Umlagerung in gewöhnlichem Sinne handelt. Erhitzt man nämlich 2-Pyridon-5-arsinsäure in indifferenten Medien wie Glycerin oder Tetralin, so bildet sich die tautomere Arsinsäure gar nicht oder nur in Spuren, dagegen entsteht sie reichlich aus 2-Pyridon-arsinsäure in siedendem 2-Pyridon.

Daraus läßt sich folgern, daß die in der heißen Schmelze labile Pyridon-arsinsäure teilweise in Pyridon und Arsensäure zerfällt, worauf die in der Schmelze stabilere Oxy-

[1]) Vgl. W. Wislicenus u. Goldschmidt, B. 33, 1467 (1900).

Digitized by Google

pyridin-arsinsäure entsteht. Letztere lagert sich beim Lösen in Wasser teilweise in die in der Kälte beständigere Pyridon-arsinsäure um, so daß man schließlich ein Gemisch der Tautomeren erhält.

Das Mikroskop zeigt bei beiden Arsinsäuren Krystalle, welche identisch zu sein scheinen. Eine genauere krystallographische Untersuchung hat noch nicht stattgefunden. Daß hier wirklich tautomere Verbindungen, und nicht etwa stellungsisomere vorliegen, schließen wir aus der Überführbarkeit von I und II in dasselbe *2-Pyridon-5-mercurichlorid* (III) und dasselbe *5-Jod-2-pyridon* (IV).

Das Arsen steht also jeweils in 5-Stellung und tritt nicht etwa beim kurzen oder längeren Verschmelzen an anderer Stelle ein als beim Diazotierungsverfahren.

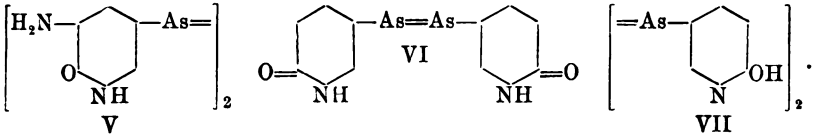
Allerdings darf hierbei nicht verschwiegen werden, daß die Ausbeuten bei der Mercurierung und Jodierung zwar befriedigend, aber nicht quantitativ sind, so daß kleine Mengen von Stellungsisomeren der Beobachtung entgangen sein könnten. Indessen fällt dieser Einwand nicht ins Gewicht, weil bei der Methylierung der verschiedenen Arsinsäuren in fast quantitativer Ausbeute ein und dasselbe Produkt erhalten wurde (vgl. unten), bei dem sich bestimmt das Arsen in 5-Stellung befindet. Somit dürfte der Nachweis erbracht sein, daß unsere Arsinsäuren wirklich tautomer und nicht stellungsisomer sind. Andererseits aber sind wir uns der Unsicherheit bewußt, die mit der Entscheidung darüber verbunden ist, welcher Arsinsäure die Formel I und welcher die Formel II zukommt. Die Destillation mit Wasserdampf, die sonst eine Trennung der Tautomeren erlaubt, ist bei Arsenderivaten nicht ausführbar. Auch sind sie nicht dadurch zu unterscheiden, daß, wie bei den Alkylpyridonen und Alkoxy-pyridinen letztere am Geruch kenntlich sind, erstere nicht.[1]) Wir haben lediglich Indizienbeweise. Der niedrigere Schmelzpunkt des bei langdauerndem Béchamp-Verfahren erhaltenen Arsinsäuregemisches deutet auf die Enolform II für die eine Komponente, da im all-

[1]) v. Pechmann u. Baltzer, B. 24, 3149 (1891).

Digitized by Google

gemeinen die Enolform niedriger schmilzt als die Ketoform. Da ferner nach Hantzsch[1]) die Enolformen in Alkali löslich sind, und dieses nur für die eine durch Reduktion der Arsinsäure II erhaltene Arsenoverbindung VII zutrifft, so stimmt auch dieses für die Formel II.

Dagegen spricht für Formel I als zugehörig zu der durch Diazotieren erhaltenen Arsinsäure der Umstand, daß erfahrungsgemäß saure Medien die Entstehung der Ketoform begünstigen. Ferner steht damit im Einklang, daß die aus Arsinsäure I erhaltene, schon früher[2]) von uns beschriebene und damals als 2,2′-Dioxy-5,5′-arseno-pyridin bezeichnete Arsenoverbindung in Salzsäure sowohl wie in Natronlauge unlöslich ist. Es liegt also hier nach unserer jetzigen Auffassung das *5,5′-Arseno-2,2′-pyridon* (VI) vor.



V VI VII

Diese Verbindung ist im Verhalten gegen Salzsäure dem *3,3′-Diamino-5,5′-arseno-2,2′-pyridon*[3]) (V) an die Seite zu stellen, wobei allerdings unerklärt bleibt, warum letztere Verbindung sich im Gegensatz zu VI in Natronlauge löst. Man muß hier zu der Annahme greifen, daß V durch Natronlauge in die Enolform umgelagert wird, VI dagegen nicht. Auch in anderer Beziehung ist das Verhalten der Arsenoverbindungen nicht leicht zu deuten. Wenn man das Produkt der lang dauernden Béchamp-Schmelze reduziert, so ist die erhaltene Arsenoverbindung mitunter in Natronlauge vollständig und in Salzsäure teilweise löslich; dann wieder beobachtet man Unlöslichkeit in Natronlauge und gleichzeitige Löslichkeit in konz. Salzsäure. Man hat den Eindruck, daß hier in unkontrollierbarer Weise ein Gemisch von VI mit *2,2′-Dioxy-5,5′-arseno-pyridin* (VII) entsteht, welch letzteres amphoter ist.

---

[1]) B. **54**, 1257 (1921). [2]) A. **455**, 131 (1927).

[3]) siehe Binz, Räth u. Urbschat, A. **475**, 139 (1929). Die obige einfachere Bezeichnung empfehlen wir statt der dort angegebenen.

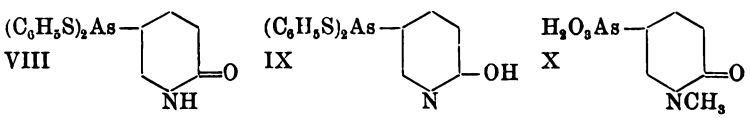
Digitized by Google

Die Isolierung der Arsinsäuren I und II in reiner Form durch Umkrystallisieren ist einwandfrei nur bei I gelungen, während II immer in Mischung mit I aufzutreten scheint. Hierauf deutet schon die mindestens innerhalb 10° schwankende Schmelztemperatur. Eine Scheidung der Komponenten in Form ihrer Derivate gelingt durch Reduktion zur Arsinoxydstufe und durch *Umsetzung mit Thiophenol.* Dieses sehr ausdehnungsfähige von A. Binz und H. Bausch ausgearbeitete Verfahren[1]) führt durchweg zu vortrefflich krystallisierenden Verbindungen und eignet sich darum gut zur Charakterisierung von Arsinsäuren, Arsinoxyden und Arsenoverbindungen und auch von organischen Antimonderivaten.

Im vorliegenden Falle entstand aus der 2-Pyridon-5-arsinsäure (I) nach vorausgegangener Reduktion zum Arsinoxyd mit Thiophenol nur das *2-Pyridon-5-dithiophenyl-arsin* (VIII), dagegen ergab das Gemisch von I und II, wie es durch anhaltendes Schmelzen von 2-Pyridon mit Arsensäure erhalten worden war, ein gut trennbares Gemisch von annähernd gleichen Teilen der Verbindung VIII und von *2-Oxypyridin-5-dithiophenyl-arsin* (IX).

Ob dieses Gemisch daher rührt, daß, wie wir vermuten, schon die Béchamp-Schmelze beide Komponenten enthielt, oder ob bei der Umsetzung mit Thiophenol ein teilweiser Übergang von IX in VIII stattfindet, läßt sich nicht entscheiden.

Beide Verbindungen lassen sich leicht oxydieren, wobei ein Gemisch von Diphenyldisulfid und Arsinsäure entsteht. Verbindung VIII ging dabei in die Arsinsäure I über, aber die Hoffnung, aus IX werde nun endlich die bisher vergeblich gesuchte reine 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure entstehen, erfüllte sich insofern nicht, als der Schmelzpunkt von 200—210° wiederum auf das Gemisch der Tautomeren deutete.



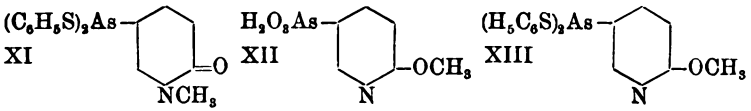
VIII IX X

[1]) Die Resultate sind in mehreren Dissertationen niedergelegt.

Digitized by Google

Beim *Alkylieren* unserer Arsinsäuren zeigte sich folgendes:

N-Methyl-2-pyridon mit Arsensäure verschmolzen ergab eine Verbindung, die wegen ihres hohen Schmelzpunktes (254—257°) als *N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure* (X) anzusprechen ist. Bromierung führte zum *N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon*, Umsetzung des Arsinoxydes mit Thiophenol zum *N-Methyl-2-pyridon-5-dithiophenyl-arsin* XI.



XI XII XIII

Als dagegen der umgekehrte Weg gewählt, und 2-Pyridon zuerst arseniert und dann methyliert wurde, war das Ergebnis ein anderes. Es entstand eine bei 217—218° schmelzende methylierte Arsinsäure, die wahrscheinlich ein Gemisch von X mit der *2-Methoxy-pyridin-5-arsinsäure* (XII) darstellt. Dieses Gemisch wurde erhalten, gleichgültig auf welchem Wege die Arsenierung des Pyridons erfolgt war. Durch Erhitzen konnte sie mit mäßiger Ausbeute in die reine Verbindung X übergeführt werden. Bromierung von XII, bzw. des Gemisches von X und XII führte wiederum zum N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon, dagegen ergab die Reduktion mit Schwefeldioxyd und darauf folgende Umsetzung mit Mercaptan nicht die Verbindung XI, sondern eine niedriger schmelzende, in welcher das *2-Methoxy-pyridin-5-dithiophenyl-arsin* XIII vorliegen dürfte.

Diese Reaktionen sind nicht anders zu erklären, als durch die Annahme, daß die Methylgruppe in unkontrollierbarer Weise zwischen Stickstoff und Sauerstoff wandert. Die Trennung der Tautomeren durch Wasserdampfdestillation und die Erkennung der Enolformen am Geruch ist auch hier undurchführbar. Der direkte Nachweis der Carbonylgruppen, etwa durch Hydroxylamin, gelingt ebensowenig wie in der übrigen Pyridonreihe.

Die Oxy-pyridin-thiolverbindungen IX und XIII schmelzen niedriger als die Tautomeren VIII und XI, und zwar fällt es auf, daß die Schmelzpunktdifferenz in beiden Fällen dieselbe ist (rund 30°).

Digitized by Google

Ungleich den Methylierungen erwiesen sich bei Einführung längerer Alkylgruppen die durch Verschmelzen der Alkylpyridone mit Arsensäure erhaltenen Verbindungen als identisch mit den Produkten der Alkylierung der Pyridonarsinsäure. Da die betreffenden Alkylpyridone mit Wasserdampf nicht flüchtig sind und somit nach der üblichen Auffassung der Ketoreihe angehören, so kann die entsprechende Konstitution auch für die Arsinsäuren angenommen werden. Letztere wurden durch Darstellung der Arsinoxyde, Arsinchloride und Arsenoverbindungen näher charakterisiert. Die Schmelzpunkte liegen durchweg tiefer als bei den entsprechenden nicht-alkylierten Verbindungen und sinken mit zunehmender Länge der Alkylkette. Auffallend ist die Löslichkeit der längere Alkylketten enthaltenden Arsenoverbindungen in Wasser. N-Alkylierung bewirkt also diesbezüglich eine Verschiedenheit von den bisher bekannten Arsenoverbindungen.

Dem *preuß. Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten*, dem *Reichsministerium des Innern* und der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Der Firma Schering-Kahlbaum sind wir für die Überlassung von sehr reinem Pyridon und von 2-Pyridon-5-arsinsäure verbunden.

Versuchsteil.

2-Pyridon-5-arsinsäure (*I*).

Über die Darstellung dieser Verbindung auf dem Diazowege wurde bereits in der II. Mitteilung[1]) berichtet. Dieselbe 2-Pyridon-5-arsinsäure entsteht, wenn 2-Pyridon kurze Zeit mit Arsensäure verschmolzen wird: 190 g 2-Pyridon vom Schmelzp. 107—108° wurden mit 280 g Arsensäure langsam auf 130—140° (Ölbadtemperatur) erhitzt und 3 Stunden hierbei belassen. Die Masse verflüssigt sich unter Wasserabgabe, ohne daß bis jetzt noch wesentliche Mengen Arsen in den Kern getreten sind. Das wurde in einem Falle durch Unterbrechen des Versuchs und Reduk-

[1]) A. 455, 129 (1927).

Digitized by Google

tion festgestellt; es ergaben sich nur etwa 3 Proc. der theoretischen Ausbeute an Arsenoverbindung. Wenn man die Schmelze weiter erhitzt, so tritt zunächst Erstarrung ein. Die Temperatur wurde jetzt im Verlauf von etwa 5 Stunden auf 210° gesteigert, wobei wieder Verflüssigung eintrat. Nach dem Erkalten wurde in etwa 1 Liter heißem Wasser aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und mit 200 ccm unterphosphoriger Säure (50-proc.) und 150 ccm konz. Salzsäure über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Die ausgefallene Arsenoverbindung wurde unter Eiskühlung mit 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit Tierkohle entfärbt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Die sich zuerst ausscheidenden Anteile zeigen keinen Schmelzpunkt und sind *2-Pyridon-5-arsinsäure.* Ausbeute 116 g, entsprechend 28,2 Proc. d. Th.

5,168 mg Subst.: 0,294 ccm N (24°, 768 mm). — 0,1839 g Subst.: 0,1298 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_6O_4NAs$ Ber. N 6,40 As 34,23 Gef. N 6,61 As 34,07.

Aus den Mutterlaugen schieden sich geringe Mengen (7,5 g = 1,8 Proc. d. Th.) einer krystallinen Arsinsäure aus, die als *Gemisch von 2-Pyridon-5-arsinsäure* und der tautomeren *2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure* anzusehen ist. Der Schmelzpunkt schwankt bei verschiedenen Darstellungen von 200—230°.

6,309 mg Subst.: 0,348 ccm N (23°, 764 mm). — 0,2084 g Subst.: 0,1469 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_6O_4NAs$ Ber. N 6,40 As 34,23 Gef. N 6,39 As 34,03.

Umwandlung von 2-Pyridon-5-arsinsäure in 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure (II).

a) Diese Umwandlung tritt ein, wenn bei dem vorigen Versuch die Schmelzdauer verlängert wird: 19 g 2-Pyridon wurden mit 28 g Arsensäure vermischt, in ein Ölbad von 205—215° eingetaucht und 24 Stunden darin belassen. Nach dem Erkalten wurde in 500 ccm heißem Wasser gelöst, mit 70 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm unterphosphoriger Säure reduziert und durch Oxydation mit Wasser-

Digitized by Google

stoffsuperoxyd aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Krystallisation ergaben sich 0,9 g Pyridonarsinsäure (kein Schmelzpunkt) und 7,0 g des bei 200—230° schmelzenden Gemisches der Tautomeren. Es scheint, daß die als Zwischenprodukt gewonnene Arsenoverbindung bei der Oxydation leicht arsenige Säure abspaltet. Es muß deshalb, besonders auch zur Erzielung eines chemotherapeutisch einwandfreien Produktes, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Schmelze 5 Tage und Nächte ununterbrochen bei 210° belassen. Die Aufarbeitung ergab keine reine Pyridonarsinsäure, sondern 8,7 g des Tautomerengemisches. Farblose Krystallnadeln, welche von denen der tautomeren Verbindung sich äußerlich nicht unterscheiden. Schmelzp. 200—210° unter Zersetzung. Die Löslichkeit in Wasser und Methanol ist größer als bei der 2-Pyridon-5-arsinsäure.

4,447 mg Subst.: 4,522 mg CO_2, 1,155 mg H_2O. — 6,158 mg Subst.: 0,36 ccm N (20°, 746 mm). — 0,2083 g Subst.: 0,1482 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_6O_4NAs$	Ber.	C 27,39	H 2,76	N 6,40	As 34,23
	Gef.	„ 27,73	„ 2,91	„ 6,69	„ 34,35.

Eine Probe der bei diesem Verfahren als Zwischenprodukt erhaltenen *Arsenoverbindung* (VI gemischt mit VII) wurde nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser, Methanol und Äther in der Pistole über Chloroform getrocknet. Die Verbindung löst sich meistens in kalter 10-proc. Natronlauge, obgleich bei manchen Darstellungen die Lösung nicht erfolgt; eine Ursache kann dafür nicht angegeben werden. Die in Natronlauge lösliche Substanz löst sich zum großen Teil, wenn auch nicht vollkommen, in kalter konz. Salzsäure, dürfte also ein Gemisch der beiden tautomeren Arsenoverbindungen sein. Die in Alkali unlösliche Substanz löst sich restlos in kalter konz. Salzsäure, ist also, nach unserer Auffassung die amphotere Arsenoverbindung VII. Zersetzungspunkt 227—229°.

3,463 mg Subst.: 0,250 ccm N (21°, 762 mm). — 0,1238 g Subst.: 0,1128 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{10}H_8N_2O_2As_2$ Ber. N 8,29 As 44,35 Gef. N 8,40 As 43,99.

Eine in verdünnter Natronlauge lösliche Arsenoverbindung wurde ferner erhalten durch 5 stündiges Erwärmen von 2,1 g 2-Pyridon-5-arsinsäure mit 15 g Formaldehydsulfoxylat in 100 ccm Wasser bei 40°. Ausbeute 1,3 g.

Digitized by Google

Das früher[1]) von uns beschriebene 2,2'-Dioxy-5,5'-arsenopyridin, welches wir jetzt als *5,5'-Arseno-2,2'-pyridon* (VI) auffassen, löst sich weder in Natronlauge noch in konz. Salzsäure.

b) *Durch Erhitzen von 2-Pyridon-5-arsinsäure mit Pyridon.* In einem Rundkolben wurden 10 g 2-Pyridon-5-arsinsäure mit 5 g 2-Pyridon 25 Stunden von 200—210° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Lösen in 200 ccm Wasser wurde mit 25 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure und 20 ccm konz. Salzsäure in der Kälte reduziert und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: 3 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, ohne Schmelzpunkt, und 2,5 g tautomeres Arsinsäuregemisch vom Schmelzp. 200—210°.

Tetralin an Stelle des Pyridons gab sehr wenig, Glycerin gab keine Ausbeute an Umwandlungsprodukt.

Mercurisalz des Gemisches der tautomeren Arsinsäuren.

1 g der durch längeres Schmelzen erhaltenen Arsinsäure wurde in 25 ccm Wasser gelöst und mit 2,2 g Mercuriacetat in 25 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Eisessig 15 Minuten gekocht. Der allmählich entstehende weiße amorphe Niederschlag wurde in der Pistole bei 100° getrocknet. Ausbeute quantitativ.

0,2461 g Subst.: 0,1376 g Hg_2Cl_2. — 0,2060 g Subst.: 0,0758 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_4NO_4AsHg$	Ber.	Hg	48,04	As	17,95
	Gef.	„	47,51	„	17,77.

2-Pyridon-5-mercurichlorid (III).

Eine Lösung von 50 g 2-Pyridon-5-arsinsäure in 50 ccm rauchender Salzsäure und wenig Jodwasserstoff wurde mit HCl-Gas und SO_2 gesättigt. Die abgeschiedenen Krystalle des 2-Pyridon-5-arsinchlorid-monochlorhydrates wurden mit rauchender Salzsäure gewaschen und über $CaCl_2$ und NaOH im Vakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ. 24 g dieser Verbindung wurden, in 90 ccm Wasser gelöst, unter Kühlung zu einer Lösung von 100 ccm Wasser und 70 ccm 10 fach-n-Natronlauge gefügt und unter Turbinieren bei 0° langsam mit 250 ccm 5,42-proc. Sublimatlösung[2]) versetzt. Aus der

[1]) A. 455, 131 (1927).

[2]) Analog DRP. 272289 (Farbw. Hoechst, 1914), Friedl. 11, 1121 (1914).

Digitized by Google

entstehenden trüben Lösung erhielt man nach Verdünnen auf 1,5 Liter und Zusatz von 250 ccm Essigsäure (1:10) unter Turbinieren einen weißen mikro-krystallinen Niederschlag. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 18 g Ausbeute entspr. 63 Proc. d. Th. Schmelzp. 236° unter Braunfärbung. Unlöslich in allen Solvenzien.

0,1504 g Subst.: 5,75 ccm N (21°, 762 mm). — 0,3527 g Subst.: 11,4 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4. — 0,2127 g Subst.: 0,1501 g Hg_2Cl_2. — 0,2197 g Subst.: 0,0945 g AgCl.

$C_5H_4ONHgCl$	Ber.	N 4,24	Hg 60,77	Cl 10,74
	Gef.	„ 4,45, 4,53	„ 59,96	„ 10,64.

Die gleiche Substanz ergab sich in 56-proc. Ausbeute aus dem nach Béchamp dargestellten Tautomerengemisch. Die Mischschmelze zeigte keine Depression.

0,1314 g Subst.: 4,85 ccm N (21°, 767 mm). — 0,2167 g Subst.: 0,1519 g Hg_2Cl_2. — 0,2204 g Subst.: 0,0963 g AgCl.

Gef. N 4,33 Hg 59,56 Cl 10,82.

5 g 2-Pyridon-5-mercurichlorid wurden in 300 ccm Methanol aufgeschlemmt und unter Turbinieren in der Kälte mit so viel einer Lösung von 6,5 g Jod in 200 ccm Methanol versetzt[1]), bis alles in Lösung gegangen war. Nach Einengen zur beginnenden Krystallisation wurde vom abgeschiedenen Mercurijodid heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierten 1,5 g *2-Oxy-5-jod-pyridin*[2]) (IV) vom Schmelzp. 189—191°.

0,2248 g Subst.: 0,2371 g AgJ.

C_5H_4ONJ Ber. J 57,44 Gef. J 57,01.

Aus der methanolischen Mutterlauge erhielt man durch 3stündiges Erhitzen mit 1 g Jod auf dem Wasserbad, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle noch 0,9 g 2-Oxy-5-jod-pyridin, also im ganzen 72 Proc. d. Th.

Gemisch von 2-Oxy-pyridin-5-arsinoxyd und 2-Pyridon-5-arsinoxyd.

10 g der durch Schmelzen erhaltenen Arsinsäure wurden in 6 ccm konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas gelöst und nach Zugabe von wenig Jodwasserstoff unter Eiskühlung 6 Stunden lang mit einem Strom von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff behandelt. Der entstehende weiße Krystallbrei der tautomeren Dichlorarsin-mono-

[1]) Vgl. Dimroth, B. 31, 2155 (1898).

[2]) Magidson u. Menschikoff, B. 58, 116 (1925); F. Schiffmann, Diss. Berlin 1925.

Digitized by Google

chlorhydrate wird abgesaugt und mit rauchender Salzsäure gewaschen. Zur Analyse wurde eine Probe in der Pistole mit siedendem Chloroform getrocknet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Äther und Benzol. Schmelzp. 110—120° unter Zersetzung.

6,165 mg Subst.: 0,284 ccm N (23°, 761 mm). — 0,2226 g Subst.: 0,3450 g AgCl.

$C_5H_4NOAsCl$ Ber. N 5,07 Cl 38,49 Gef. N 5,32 Cl 38,34.

Das so erhaltene Dichlorarsin-chlorhydrat wurde in 15 ccm 25-proc. Ammoniak gelöst. Das nach eintägigem Stehen ausgeschiedene Gemisch der tautomeren *Arsinoxyde* wurde abgesaugt, mit Ammoniakwasser, Aceton und Äther gewaschen. Schmelzpunkt bei 251° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

6,243 mg Subst.: 0,398 ccm N (22°, 751 mm). — 0,1583 g Subst.: 0,1320 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_4NO_2As$ Ber. N 7,57 As 40,52 Gef. N 7,29 As 40,25.

2-Pyridon-5-dithiophenyl-arsin (VIII).

3 g 2-Pyridon-5-arsinsäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 1 g Kaliumjodid und etwas verdünnter Schwefelsäure mit Schwefeldioxyd reduziert. Nach Austreiben des Schwefeldioxyds mit Kohlendioxyd und Zusatz von 3 g Thiophenol wurde 1 Stunde lang in der Kälte turbiniert. Die ausfallende weiße, krystalline Substanz wurde aus Methanol umgelöst. Ausbeute 3,9 g. Schmelzpunkt 153°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Benzol.

8,284 mg Subst.: 0,274 ccm N (24°, 768 mm). — 0,1989 g Subst.: 0,2445 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{14}ONS_2As$ Ber. N 3,62 S 16,56 Gef. N 3,84 S 16,89.

2-Oxy-pyridin-5-dithiophenyl-arsin IX.

16 g des durch Schmelzen erhaltenen Arsinsäure-Gemisches wurden in 500 ccm Wasser gelöst, wie oben reduziert und mit 16 g Thiophenol umgesetzt. Die abgeschiedene weiße Krystallmasse wurde aus Methanol umgelöst und zur Entfernung von entstandenem Diphenyl-disulfid mit kaltem Äther wiederholt ausgezogen. Im Rückstand blieben 7,2 g

Digitized by Google

des 2-Pyridon-5-dithiophenyl-arsins vom Schmelzp. 153°. Aus der methanolischen Mutterlauge wurde beim Einengen ein gelbes Öl erhalten, das beim Verreiben mit Methanol krystallin wurde und nach Umlösen aus Methanol die Thio-Verbindung vom Schmelzp. 124° ergab. Ausbeute 5,9 g. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Methanol und Äthanol.

8,268 mg Subst.: 0,268 ccm N (24°, 764 mm). — 0,1864 g Subst.: 0,2251 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{14}ONS_2As$ Ber. N 3,62 S 16,56 Gef. N 3,74 S 16,59.

Überführung der Dithiophenyl-arsine in die Arsinsäuren.

a) *Durch Oxydation.* 1 g 2-Pyridon-5-dithiophenyl-arsin wird in 50 ccm Methanol und 10 ccm Wasser gelöst und mit gesättigter methanolischer Jodlösung so lange versetzt, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet. Man verdünnt mit 400 ccm Wasser und äthert das entstandene Diphenyldisulfid aus. Aus der wäßrigen Schicht wurde durch Reduktion und Reoxydation 1 g *2-Pyridon-5-arsinsäure* zurückgewonnen.

1 g 2-Oxy-pyridin-5-dithiophenyl-arsin gab bei der gleichen Behandlungsweise 1 g des *tautomeren Gemisches der beiden Arsinsäuren* vom Schmelzp. 200—210°.

b) *Durch Verseifung und Oxydation.* 1 g 2-Oxy-pyridin-5-dithiophenyl-arsin wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Nach Zugabe eines Überschusses von 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd wurde das entstandene Diphenyldisulfid ausgeäthert. Die wäßrige Lösung wurde nach Neutralisation mit Ammoniak im Vakuum zur Trockne verdampft, und der Rückstand in so viel Wasser aufgenommen, wie zur Lösung des Ammoniumchlorids erforderlich war. Es hinterblieben 0,3 g einer Arsinsäure, die durch ihre Reduzierbarkeit zur gelben Arsenoverbindung identifiziert wurde und sich durch ihre Unschmelzbarkeit als *2-Pyridon-5-arsinsäure* erwies. Es hatte also unter diesen Versuchsbedingungen eine Umlagerung der Oxy-pyridin-Form in die Pyridon-Form stattgefunden. Die geringe Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das intermediär entstandene Arsinoxyd in der Hitze durch Salzsäure zum Teil zersetzt wird.

Anders verläuft die Reaktion beim Verseifen in der Kälte: 0,5 g 2-Oxy-pyridin-5-dithiophenyl-arsin wurden mit 10 ccm 3-proc. Wasserstoffperoxyd, 4 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Äther etwa 3 Stunden ohne Erwärmen geschüttelt. Nach Abtrennung der ätherischen Schicht und nochmaligem Ausäthern wurde die wäßrige Lösung mit Ammoniak neutralisiert und weiter wie oben aufgearbeitet. Diesmal wurden 0,5 g des tautomeren Arsinsäuregemisches vom Schmelzp. 200—210° erhalten.

Digitized by Google

N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure (X).

94 g N-Methyl-2-pyridon[1]) wurden mit 125 g Arsensäure zuerst bis zum Aufhören des Schäumens bei 120—140° (Ölbadtemperatur), dann 2 Tage lang bei 210° erhitzt. Die in heißem Wasser gelöste, wie üblich reduzierte Masse ergab nach Reoxydation der abgesaugten Arsenoverbindung 60 g Rohprodukt, das aus Wasser umgelöst wurde. Farblose Krystalle vom Zersetzungspunkt 254—257°. In Wasser, Methanol und Äthanol beim Erwärmen löslich.

4,189 mg Subst.: 4,671 mg CO_2, 1,239 mg H_2O. — 5,152 mg Subst.: 0,267 ccm N (23°, 768 mm). — 0,2259 g Subst.: 0,1516 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_8NO_4As$	Ber.	C 30,90	H 3,46	N 6,01	As 32,17
	Gef.	„ 30,41	„ 3,31	„ 6,04	„ 32,40.

Die Substanz gab beim Bromieren *N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon*: In eine 30° warme Lösung von 4 g N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure in 100 ccm 10-proc. Essigsäure wurden unter Schütteln 2,8 g Brom eingetropft. Nach dem Eindampfen zur Trockne im Vakuum bei 40° und Umlösen aus Wasser ergaben sich hellgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 182°, die bei der Mischschmelze mit dem aus N-Methyl-5-brom-2-pyridon[2]) erhaltenen Produkt keine Depression zeigte.

0,2018 g Subst.: 7,95 ccm $^n/_{10}$-n-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,1210 g Subst.: 0,1699 g AgBr.

$C_6H_5NOBr_2$	Ber.	N 5,25	Br 59,89	Gef.	N 5,51	Br 59,75.

N-Methyl-2-pyridon-5-arsinoxyd.

10 g N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure wurden in 60 ccm kaltem Wasser unter Zusatz von wenig Jodwasserstoff 10 Stunden lang mit Schwefeldioxyd behandelt. Nach dessen Austreibung mit Stickstoff wurde mit konz. Ammoniak im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol kochend extrahiert und unter Stickstoff im Vakuum eingedampft. Ausbeute quantitativ. Nach dem Trocknen in der Pistole (Chloroformdampf) schmolz die Substanz unscharf bei 102 bis117°.

4,708 mg Subst.: 0,285 ccm N (21°, 770 mm). — 0,1602 g Subst.: 0,1246 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_6NO_2As$	Ber.	N 7,03	As 37,63	Gef.	N 7,12	As 37,55.

[1]) v. Pechmann u. Baltzer, a. a. O.

[2]) Über die Darstellung vgl. die Dissertation von E. Garthe, Berlin 1929.

Digitized by Google

N-Methyl-2-pyridon-5-dithiophenyl-arsin (XI).

1,2 g N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure in 100 ccm Wasser wurden wie angegeben zum Arsinoxyd reduziert und mit 2 g Thiophenol 1 Stunde turbiniert. Die abgeschiedene Masse gab aus Alkohol umgelöst 1,8 g glänzende farblose Krystallblättchen vom Schmelzp. 122°.

7,833 mg Subst.: 0,246 ccm N (20°, 756 mm). — 0,2118 g Subst.: 0,2442 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}ONS_2As$ Ber. N 3,49 S 15,99 Gef. N 3,64 S 15,84.

N-Methyl-2-pyridon-5-dichlorarsin-mono-chlorhydrat.

10 g N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure gaben in 5 ccm rauchender Salzsäure mit wenig Jodwasserstoff gelöst beim Sättigen mit Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff weiße Nadeln vom Schmelzp. 167°.

4,808 mg Subst.: 0,209 ccm N (21°, 755 mm). — 0,2276 g Subst.: 0,3360 g AgCl.

$C_6H_6NOAsCl_2$ Ber. N 4,82 Cl 36,63 Gef. N 5,01 Cl 36,52.

N,N'-Dimethyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon.

10 g N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure ergaben bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure eine gelbe Arsenoverbindung vom Zersetzungspunkt 215—240°. Löslich in heißer konz. Salzsäure.

0,3353 g Subst.: 18,5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2415 g Subst.: 0,2039 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{12}H_{12}N_2O_2As_2$ Ber, N 7,66 As 40,96 Gef. N 7,72 As 40,76.

2-Methoxy-pyridin-5-arsinsäure (XII) in Mischung mit der tautomeren Verbindung (X).

a) *Darstellung durch Methylieren von 2-Pyridon-5-arsinsäure.* 40 g 2-Pyridon-5-arsinsäure (auf dem Diazowege erhalten) wurden mit 40,3 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm absolutem Methanol gelöst und mit 52 g Methyljodid 20 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen und Abfiltrieren vom Kaliumjodid wurde zur Trockne gedampft, in absolutem Methanol gelöst und mit 20 g frisch gefälltem Silberchlorid[1]) unter Hinzutropfen von

[1]) Willstätter, B. 40, 3872 (1907).

Digitized by Google

40-proc. methanolischer Salzsäure geschüttelt, bis an der Eintropfstelle keine Verfärbung mehr eintrat. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand mit Methanol ausgekocht, die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf etwa $^1/_5$ des Volumens gebracht, und der Chlorwasserstoff im Vakuumexsiccator über Ätzkali entfernt. Der Rückstand gab nach dem Umlösen aus Methanol 40,5 g (entsprechend 95 Proc. d. Th.) farbloser Krystalle vom Schmelzpunkt unscharf bei 217—218°, die wahrscheinlich als *Gemisch der 2-Methoxy-pyridin-5-arsinsäure* XII mit der tautomeren Verbindung vom Zersetzungsp. 254—257° anzusehen sind. Die Substanz löst sich in Wasser und in Methanol in der Wärme.

0,2579 g Subst.: 0,2894 g CO_2, 0,0843 g H_2O. — 7,224 mg Subst.: 0,368 ccm N (21°, 771 mm). — 0,1999 g Subst.: 0,1334 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_8NO_4As$	Ber.	C 30,90	H 3,46	N 6,01	As 32,17
	Gef.	„ 30,61	„ 3,66	„ 6,00	„ 32,22.

Die gleiche Substanz wurde erhalten aus 220 g 2-Pyridon-5-arsinsäure in 400 ccm 10 fach-n-Natronlauge und 500 ccm Wasser durch Eintropfen von 180 g Dimethylsulfat und Isolierung wie früher angegeben über die Arsenoverbindung. Ausbeute 86 Proc. d. Th. Schmelzpunkt und Löslichkeit wie oben.

b) *Darstellung durch Methylieren des Gemisches tautomerer Arsinsäuren.* 10 g des Arsinsäuregemisches vom Schmelzpunkt 200—230° wurden mit 10,2 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit 13 g Methyljodid 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie oben und ergab 10 g (entsprechend 95 Proc. d. Th.) des Gemisches tautomerer methylierter Arsinsäuren vom unscharfen Schmelzp. 217—218°. Die Mischschmelze mit der aus 2-Pyridon-5-arsinsäure erhaltenen Substanz ergibt keine Depression.

Abbau durch Halogenisieren: Das Methylierungsprodukt gab beim Bromieren dasselbe *N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon*, das auch aus der N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure ohne Beimischung der tautomeren Methoxylverbindung erhalten worden war: 10 g Substanz in 500 ccm 10-proc. Essigsäure wurden bei 40° tropfenweise mit 14 g Brom versetzt und im Vakuum eingedampft. Weder hierbei noch beim Destillieren mit Wasserdampf ging ein flüchtiges Produkt über, was gegen die Anwesenheit einer Methoxylverbindung im Bromierungprodukt spricht.

Digitized by Google

Beim Umlösen aus Essigsäure wurden silbergraue Nadeln vom Schmelzpunkt 184° erhalten. Ausbeute 68 Proc. d. Th.

3,794 mg Subst.: 3,731 mg CO_2, 0,679 mg H_2O. — 0,1936 g Subst.: 0,2721 g AgBr.

$C_6H_5NOBr_2$	Ber.	C 26,98	H 1,89	Br 59,89
	Gef.	„ 26,82	„ 2,00	„ 59,81.

Aus der Mutterlauge wurde durch Reduktion eine kleine Menge einer Arsenoverbindung erhalten, deren Oxydation zur *N-Methyl-3-brom-2-pyridon-5-arsinsäure* führte, die sich nach Analyse und mangelndem Schmelzpunkt als identisch erwies mit dem folgendermaßen dargestellten Präparat: 20 g des bei 217—218° schmelzenden Gemisches von N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure mit dem Tautomeren in 100 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser wurden in der Kälte mit 14 g Brom versetzt. Nach der Reduktion mit 25 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure und wenig Jodwasserstoff und Reoxydation der ausgefallenen Arsenoverbindung schied sich beim Einengen die Arsinsäure krystallin aus. Kein Schmelzpunkt. Ausbeute 60 Proc. d. Th.

6,670 mg Subst.: 0,258 ccm N (22°, 766 mm). — 0,1657 g Subst.: 0,0823 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_7NO_4BrAs$ Ber. N 4,49 As 24,03 Gef. N 4,51 As 23,98.

10 g des Gemisches der N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure mit dem Tautomeren gab mit Sodalösung neutralisiert und siedend mit 3 g Jod in 5 g Kaliumjodid und 10 ccm Wasser versetzt graue Krystallnadeln, die aus Methanol umgelöst bei 267—268° unter Zersetzung schmolzen und sich als identisch mit *N-Methyl-3,5-dijod-2-pyridon*[1]) erwiesen. Ausbeute 20 Proc. Als sofort nach dem Jodieren Wasserdampf durchgeleitet wurde, ging nichts Flüchtiges über, was wiederum gegen die Anwesenheit einer Methoxy-verbindung im Jodierungsprodukt spricht.

N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure, dargestellt durch Erhitzen des Gemisches von N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure und des Tautomeren.

10 g des Gemisches der Tautomeren vom Schmelzp. 217—218° wurden 48 Stunden im offenen Rohr auf 200—210° im Ölbad erhitzt. Die Schmelze ergab nach Reduktion und Reoxydation 1,1 g der reinen N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure vom Zersetzungspunkt 254—257°, während keine Substanz vom Schmelzp. 217—218° zurückerhalten wurde.

2-Methoxy-pyridin-5-dithiophenyl-arsin (XIII).

12 g der methylierten Arsinsäure vom Schmelzp. 217 bis 218° wurden in 300 ccm Wasser gelöst und wie gewöhnlich

[1]) Dissertation von E. Garthe, Berlin 1929.

Digitized by Google

mit Schwefeldioxyd und etwas Jodwasserstoff reduziert. Nach Zugabe von 11 g Thiophenol und einstündigem Turbinieren schied sich eine weiße krystalline Substanz aus, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 91° schmilzt. Ausbeute 16 g. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Äther, unlöslich in Wasser.

4,722 mg Subst.: 0,148 ccm N (24°, 765 mm). — 0,2192 g Subst.: 0,2518 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}ONS_2As$ Ber. N 3,49 S 15,99 Gef. N 3,63 S 15,78.

N-Äthyl-2-pyridon-5-arsinsäure.

50 g N-Äthyl-2-pyridon[1]) wurden mit 62 g Arsensäure 24 Stunden bei 200—210° (Ölbadtemperatur) verschmolzen. Die heiße wäßrige Lösung der Schmelze wurde auf 100 ccm eingeengt, mit 100 ccm 40-proc. methanolischer Salzsäure versetzt und mit 50 ccm unterphosphoriger Säure und etwas Kaliumjodid bei 60° verrührt. Die ausgefallene Arsinsäure zeigt aus absolutem Alkohol umgelöst den Zersetzungspunkt 183°.

5,032 mg Subst.: 6,349 mg CO_2, 1,895 mg H_2O. — 5,320 mg Subst.: 0,256 ccm N (24°, 759 mm). — 0,1753 g Subst.: 0,1082 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_7H_{10}NO_4As$	Ber.	C 34,00	H 4,08	N 5,67	As 30,34
	Gef.	„ 34,41	„ 4,21	„ 5,52	„ 29,80.

Dieselbe Säure wurde bei 8stündigem Erwärmen von 11 g 2-Pyridon-5-arsinsäure und 11,2 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm absolutem Methanol mit 15,6 g Äthyljodid erhalten. Aufarbeitung wie bei der entsprechenden Methylverbindung. Ausbeute 11,5 g.

Gef. C 34,29 H 3,70 N 5,87 As 29,96.

N-Äthyl-2-pyridon-5-arsinoxyd.

5 g N-Äthyl-2-pyridon-5-arsinsäure in 150 ccm Wasser werden wie üblich mit SO_2 und wenig JH reduziert und nach Vertreiben des Schwefeldioxydes mit Stickstoff mit Ammoniak alkalisiert, im Vakuum zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Das im Vakuum eingedunstete Filtrat gab einen hygroskopischen Rückstand, der nach mehrtätigem Trocknen im Vakuum mit CS_2-Dampf eine wachsartige, graugrüne Masse vom Schmelzp. 92—93° lieferte.

---

[1]) v. Pechmann u. Baltzer, a. a. O.

Digitized by Google

0,2188 g Subst.: 9,8 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2151 g Subst.: 0,1559 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_7H_8NO_2As$ Ber. N 6,57 As 35,19 Gef. N 6,27 As 34,99.

N-Äthyl-2-pyridon-5-dichlorarsin-monochlorhydrat.

4 g der N-Äthyl-pyridon-arsinsäure werden wie üblich (wenig JH) mit SO_2 und HCl gesättigt. Die ausfallende farblose Krystallmasse schmilzt unscharf bei 132°, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6,629 mg Subst.: 0,249 ccm N (20°, 748 mm). — 0,2411 g Subst.: 0,3376 g AgCl.

$C_7H_8NOAsCl_2.HCl$ Ber. N 4,60 Cl 34,94 Gef. N 4,31 Cl 34,64.

N,N'-Diäthyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon.

5 g der Arsinsäure in 50 ccm 35-proc. methanolischer Säure werden mit 10 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure und wenig JH 6 Stunden unter Kühlung verrührt. Die viscos ausfallende Arsenoverbindung wird durch Zugabe von 40 ccm Äther filtrierbar. Man wäscht mit methanolischer Salzsäure und trocknet in der Pistole mit Chloroformdampf. Zersetzungsp. 162—164°. Das orangerote Pulver ist, wenn nicht allzu stark getrocknet, löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Salzsäure.

0,2512 g Subst.: 12,4 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2217 g Subst.: 0,1734 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{14}H_{16}N_2O_2As_2$ Ber. N 7,10 As 38,04 Gef. N 7,07 As 37,76.

N-n-Propyl-2-pyridon-5-arsinsäure.

14 g N-n-Propyl-2-pyridon[1]) wurden mit 15 g Arsensäure 8 Stunden bei 130°, 8 Stunden bei 145°, 24 Stunden bei 175° und 14 Stunden bei 200° verschmolzen, bis die Masse erstarrte. Die in siedendem Wasser gelöste Schmelze wurde mit 20 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure und wenig JH reduziert und dann mit H_2O_2 reoxydiert. Nach Eindampfen im Vakuum wurde aus absolutem Alkohol umgelöst. Ausbeute 14,6 g. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 197°. Löslich in heißem Wasser.

0,1858 g Subst.: 0,2505 g CO_2, 0,0708 g H_2O. — 5,870 mg Subst.: 0,284 ccm N (22°, 763 mm). — 0,1607 g Subst.: 0,0963 $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{12}NO_4As$ Ber. C 36,77 H 4,64 N 5,37 As 28,71
Gef. „ 36,77 „ 4,26 „ 5,62 „ 28,93.

Dieselbe Substanz entstand beim Umsetzen von 39 g 2-Pyridon-arsinsäure mit n-Propyljodid wie früher beschrieben. Ausbeute nach

[1]) C. **1911**, II, 1648.

Digitized by Google

dem Umlösen aus Alkohol 44,5 g. Schmelzp. 197°, auch nach Mischen mit der in der Schmelze enthaltenen Substanz.

Gef. C 37,06 H 4,38 N 5,11 As 28,63.

N-n-Propyl-2-pyridon-5-arsinoxyd.

5 g der N-n-Propyl-2-pyridon-5-arsinsäure wurden wie üblich mit SO_2 und JH reduziert und aufgearbeitet. Das hygroskopische Arsinoxyd schmilzt nach mehrtägigem Trocknen über P_2O_5 bei 74—75°.

7,446 mg Subst.: 0,401 ccm N (22°, 745 mm). — 0,1984 g Subst.: 0,1381 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{10}NO_2As$ Ber. N 6,17 As 33,02 Gef. N 6,11 As 33,60.

N-n-Propyl-2-pyridon-5-dichlorarsin-monochlorhydrat.

4 g der Arsinsäure wurden wie üblich mit SO_2 und HCl gesättigt. Das erhaltene farblose Krystallpulver schmilzt unscharf bei 124°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

8,168 mg Subst.: 0,298 ccm N (22°, 752 mm). — 0,2399 g Subst.: 0,3256 g AgCl.

$C_8H_{10}NOAsCl_2 \cdot HCl$ Ber. N 4,40 Cl 33,41 Gef. N 4,18 Cl 33,57.

N,N'-Di-n-propyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon.

5 g der Arsinsäure in 100 ccm Wasser und 50 ccm 4-proc. methanolischer Salzsäure heiß gelöst werden mit 10 ccm unterphosphoriger Säure und wenig JH bei 60° bis zum Ausfallen der Arsenoverbindung verrührt. Es erwies sich als zweckmäßig, unter CO_2 zu filtrieren, schnell mit wenig Wasser und wenig Methanol, dann mit Äther zu waschen. Nach dem Trocknen in der Pistole ($CHCl_3$-Dampf) Schmelzp. 121—132°. Die gelbbraune Substanz ist löslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkohol.

0,2632 g Subst.: 12,1 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2007 g Subst.; 0,1470 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{16}H_{20}N_2O_2As_2$ Ber. N 6,63 As 35,52 Gef. N 6,44 As 35,36.

N-n-Butyl-2-pyridon-5-arsinsäure.

10 g N-n-Butyl-2-pyridon wurden wie bei der entsprechenden n-Propylverbindung mit 9,5 g Arsensäure verschmolzen und aufgearbeitet. Der nach dem Eindunsten im Vakuum erhaltene Rückstand wurde aus Butanol umkrystallisiert. Ausbeute 7,5 g. Schmelzp. 146—147°. Die Arsinsäure löst sich leicht beim Erwärmen in Wasser und Alkoholen.

0,2128 g Subst.: 0,3042 g CO_2, 0,1022 g H_2O. — 6,474 mg Subst.: 0,291 ccm N (20°, 770 mm). — 0,1656 g Subst.: 0,9260 g $Mg_2As_2O_7$.

Digitized by Google

$C_9H_{14}NO_4As$	Ber.	C 39,26	H 5,13	N 5,09	As 27,25
	Gef.	„ 38,99	„ 5,37	„ 5,30	„ 26,99.

Dieselbe Substanz wurde durch Alkylieren von 11 g 2-Pyridon-5-arsinsäure mit Butyljodid wie früher erhalten. Ausbeute 13,3 g. Eine Mischschmelze mit der vorbeschriebenen Substanz gab keine Depression.

Gef. C 39,04 H 5,40 N 5,26 As 27,40.

N-n-Butyl-2-pyridon-5-arsinoxyd.

5 g der Arsinsäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und wie üblich reduziert. Nach dem Vertreiben des SO_2 mit Stickstoff und Zusatz von Ammoniak wurde im Vakuum unter N_2-Einleiten zur Trockne gedampft, mit kaltem Alkohol ausgezogen, im Vakuum eingedampft und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Die hygroskopische farblose Masse zersetzt sich bei 83°.

5,828 mg Subst.: 0,308 ccm N (23°, 761 mm). — 0,2278 g Subst.: 0,1460 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_9H_{12}NO_2As$ Ber. N 5,81 As 31,09 Gef. N 6,10 As 30,94.

N-n-Butyl-2-pyridon-5-dichlorarsin-monochlorhydrat.

4 g der Arsinsäure ergaben wie üblich reduziert farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp. 113—115°.

6,583 mg Subst.: 0,234 ccm N (20°, 753 mm). — 0,2585 g Subst.: 0,3349 g AgCl.

$C_9H_{12}NOAsCl_2.HCl$ Ber. N 4,21 Cl 32,00 Gef. N 4,10 Cl 32,05.

N,N'-Di-n-butyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon.

5 g der Arsinsäure wurden in 100 ccm 50-proc. Methanol gelöst und heiß mit 10 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure und wenig JH reduziert. Zur vollständigen Fällung der Arseno-verbindung mußten 15 ccm 40-proc. methanolische Salzsäure und 5 ccm Äther unter Rühren eingetropft werden. Die schwer filtrierbare Masse wurde viermal mit 15-proc., zweimal mit 40-proc. methanolischer Salzsäure, schließlich mit Äther gewaschen und in der Pistole über $CHCl_3$-Dampf getrocknet. Das dunkelbraune Pulver löst sich in Wasser und in Alkohol, schwer in Mineralsäuren. Schmelzpunkt unscharf bei 190°.

0,2792 g Subst.: 12,4 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2012 g Subst.: 0,1390 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{18}H_{24}N_2O_2As_2$ Ber. N 6,22 As 33,31 Gef. N 6,22 As 33,35.

Herrn Dr. J. Hohenstein[1]) danken wir für seine vortreffliche Mitarbeit. Einige Versuche sind der noch ungedruckten Dissertation von A. Wegener entnommen.

[1]) Dissertation, Berlin 1929.

Digitized by Google

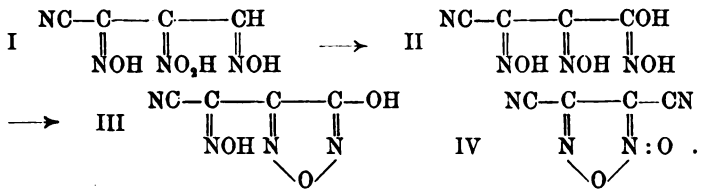
Zur Konstitution der polymeren Knallsäuren. X;

von *Heinrich Wieland*, *Zenjiro Kitasato* und *Senji Utzino*.

Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 23. Dezember 1929.)

Peri-cyanilsäure $C_4H_4O_4N_4$ (I) wird bei Einwirkung von Thionylchlorid, das mit der 4 fachen Menge Chloroform verdünnt ist, über das Zwischenprodukt Epi-cyanilsäure (II) in die Anhydro-Verbindung $C_4H_2O_3N_4$ (III) übergeführt.[1])



Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man Peri-cyanilsäure ohne Lösungsmittel mit Thionylchlorid am Rückflußkühler kocht. Neben wenig Anhydro-epicyanilsäure (III) wird in der Hauptsache, zu mehr als 50 Proc., eine ungemein stechend riechende flüchtige, ölige Substanz erhalten, die in der IX. Mitteilung[1]) auf S. 71 beiläufig erwähnt ist. Diese interessante Verbindung hat die Zusammensetzung $C_4O_2N_4$, ist also aus Peri-cyanilsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden. Sie bildet sich, wie gleich hier als für die Konstitutionsfrage wichtige Tatsache erwähnt sei, weder aus II noch aus III auch nur spurenweise, wenn diese beiden Stoffe unter den gleichen Bedingungen der Einwirkung von Thionylchlorid ausgesetzt werden.

In der Zusammensetzung gleicht die zur Erörterung stehende Verbindung dem früher beschriebenen Dicyan-furoxan (IV), mit dem sie auch die ungemein aggressive Wirkung gemeinsam hat.[2]) Aber sie ist mit aller Bestimmt-

[1]) A. 475, 56 (1929).

[2]) Erst jetzt finde ich zu meinem Bedauern, daß diese von Steiner zuerst beobachtete Substanz bereits vor uns von Ulpiani (Gazz. 42, I, 248 [1912]) in ihrer Natur erkannt worden ist. H. W.

Digitized by Google

heit von ihm verschieden. Während Dicyan-furoxan in allen Fällen mit größter Leichtigkeit krystallisiert, haben wir die neue Verbindung bei Temperaturen oberhalb 0° immer nur als Flüssigkeit in Händen gehabt. Ihr Siedepunkt liegt zudem erheblich tiefer und dann weisen ihre Reaktionen auf eine andere Konstitution hin, die nachstehend bewiesen werden soll.

Kocht man das Öl mit Wasser am Rückflußkühler, so läßt sich schon nach 15 Minuten in einer Vorlage mit Barium-hydroxyd abgespaltenes Kohlendioxyd nachweisen und man findet nach einiger Zeit ungefähr 1 Mol von diesem Spaltstück. Einen weiteren Einblick in die Natur der Verbindung vermittelte seine Veränderung durch konz. Schwefelsäure. Erwärmt man sie, darin gelöst, auf 60°, so erhält man in theoretischer Menge eine schön krystallisierte Säure $C_4H_2O_3N_4$, die bei 143° schmilzt und die aus dem Öl unter Aufnahme von 1 Mol Wasser entstanden ist. Beim Kochen in wäßriger Lösung verliert sie noch leichter als die Ausgangssubstanz 1 Mol CO_2. Läßt man die Reaktion mit konz. Schwefelsäure bei 90—100° weitergehen, wird CO_2 und Ammoniak abgespalten, nachdem vorher 2 weitere Mole Wasser aufgenommen worden sind.

$$C_4H_2O_3N_4 + 2\,H_2O \longrightarrow C_3H_3O_3N_3 + CO_2 + NH_3.$$

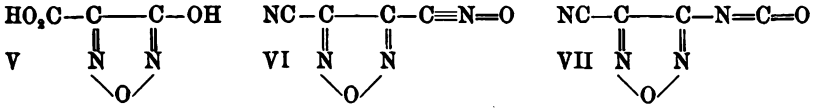
Die ebenfalls in glatter Reaktion entstehende neue Säure $C_3H_3O_3N_3$ schmilzt bei 213—214°. Alle 3 bisher behandelten Stoffe, das Öl $C_4O_2N_4$, die Säure $C_4H_2O_3N_4$ und die zuletzt erwähnte $C_3H_3O_3N_3$, werden beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd zu *Oxy-furazan-carbonsäure* $C_3H_2O_4N_2$ (V) umgewandelt, die beiden ersten unter Abspaltung von CO_2 und NH_3, die letzte nur unter Wegnahme von Ammoniak. Es gelten die Gleichungen:

1) $C_4O_2N_4 + 4\,H_2O \longrightarrow C_3H_2O_4N_2 + CO_2 + 2\,NH_3$
2) $C_4H_2O_3N_4 + 3\,H_2O \longrightarrow C_3H_2O_4N_2 + CO_2 + 2\,NH_3$
3) $C_3H_3O_3N_3 + H_2O \longrightarrow C_3H_2O_4N_2 + NH_3.$

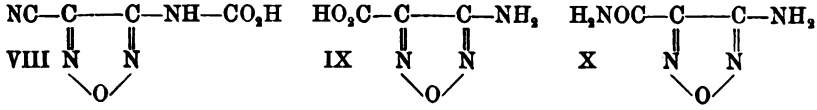
Durch kurze Einwirkung von Barium-hydroxyd kann die Verseifung von $C_4H_2O_3N_4$ bei der Säure $C_3H_3O_3N_3$ aufgehalten werden.

Digitized by Google

Aus der einheitlichen Umsetzung der 3 Stoffe zu Oxy-furazan-carbonsäure geht hervor, daß das stechend riechende Öl ein Furazan-Derivat ist und damit sind die Bestandteile C_2N_2O für den Kern des Moleküls festgelegt. Dieser Kern des Furazanrings muß auf *beiden* Seiten von den übrigen Gruppen substituiert sein, da als Endprodukt der Hydrolyse Oxy-furazan-carbonsäure entsteht. Damit ist gleichzeitig bewiesen, daß auf einer Seite die Nitrilgruppe haftet und es folgt weiter, daß die andere Seite von dem Rest CNO besetzt sein muß. Dieser könnte als —C≡N=O gemäß VI, oder als —N=C=O gemäß VII angefügt sein.



Zwischen der Formel des *Cyan-furazan-nitriloxyds* (VI) und der des *Cyan-furazan-cyansäure-esters* (VII), die beide der großen Flüchtigkeit und der heftigen physiologischen Wirkung der Substanz in gleicher Weise Rechnung tragen, entscheidet der erörterte Abbau durch konz. Schwefelsäure. Schon die Leichtigkeit, mit der die Verbindung $C_4O_2N_4$ beim Kochen mit Wasser CO_2 verliert, spricht für die Konstitution als Cyanat. Aber ganz eindeutig ergibt sie sich erst bei der Betrachtung der durch konz. H_2SO_4 bewirkten Vorgänge. Unter den milderen Bedingungen mäßiger Temperatur führt die Aufnahme eines Mols H_2O zu einer Carbaminsäure (VIII), die bereits beim Kochen mit Wasser rasch CO_2 abspaltet. Die kräftigere Anwendung des Reagenses führt dieselbe Dissoziation herbei, hydrolysiert aber gleichzeitig die Nitrilgruppe zu Carboxyl. Die Säure $C_3H_3O_3N_3$ (Schmelzpunkt 213—214°), die so entsteht, ist als *Amino-furazan-carbonsäure* (IX) aufzufassen.



Daß die Verbindungen VII, VIII und IX gemäß den

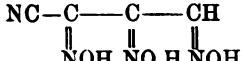
Digitized by Google

oben aufgestellten Reaktionsgleichungen 1), 2) und 3) durch alkalische Hydrolyse allesamt zu *Oxy-furazan-carbonsäure* (V) abgebaut werden, erklärt sich aus den Formeln ohne weiteres. Die leichte Abspaltbarkeit der am heterocyclischen Ring stehenden NH_2-Gruppe ist bei dem negativen Charakter ihres Partners nicht verwunderlich.

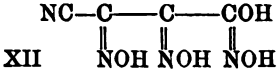
Als Zwischenprodukt der hydrolytischen Spaltung konnte aus der Carbaminsäure VIII beim Erhitzen der wäßrigen Lösung Amino-furazan-carbonamid (X) gewonnen werden.

Wie hat man sich nun die Entstehung des Cyan-furazan-cyanats $C_4O_2N_4$ aus Peri-cyanilsäure zu erklären? Der innere Sinn der Umformung kommt, wie bei den beschriebenen, voneinander unabhängigen Übergängen von Peri- (bzw. Iso-) cyanilsäure (XI) in Epi-cyanilsäure (XII) und Meta-cyanilsäure (XIII) darin zum Ausdruck, daß der Oxydationswert eines Sauerstoffatoms von der *aci*-Nitrogruppe an den benachbarten äußeren Stickstoff bzw. Kohlenstoff verlegt wird.

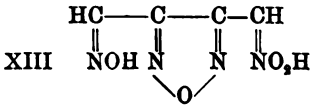
XI



XII



XIII

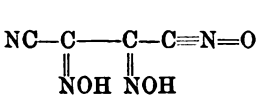


Aber es besteht ein grundlegender Unterschied zu diesen Reaktionen. Das äußere C-Atom mit seinen Substituenten bleibt nicht in Bindung mit der übrigen Kette, sondern als Ergebnis einer Beckmannschen Umlagerung übernimmt der Stickstoff die Verknüpfung. Ob, was wahrscheinlich ist, diese Umlagerung über das Nitriloxyd XIV geht — die Umlagerung von Benzo-nitriloxyd zu Phenylcyanat ist bekannt[1]) — oder ob eine intermediäre *aci*-Nitroverbindung XV bei gleichzeitiger Wasserabspaltung direkt umgelagert wird, kann nicht entschieden werden. Von dem Hydroxamsäure-System in XII aus wird das Cyanat sicher *nicht* gebildet. Diese Möglichkeit wurde bereits oben ausgeschlossen.

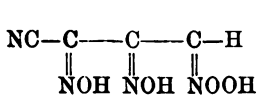
---

[1]) H. Wieland, B. 42, 806 (1909).

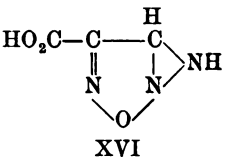
Digitized by Google



XIV



XV



XVI

In beiden Fällen schließen sich die beiden Isonitroso-Gruppen unter H_2O-Verlust zum Ring des Furazans.

Mit der hier mitgeteilten Untersuchung, deren Produkte abseits vom Gebiet der eigentlichen Knallsäure-Polymeren zu liegen scheinen, sind wir doch wieder in nahe Beziehungen zu diesen gekommen. Denn die früher aufgeklärte *Isofulminursäure*[1]) ist identisch mit dem Amid der Oxy-furazan-carbonsäure. Einem stickstoffreicheren Produkt, das vor der Isofulminursäure steht, ist zu jener Zeit von Ulpiani[2]) die Konstitution des Amino-furazan-carbonamids (X) zuerteilt worden, das wir jetzt als von ihm durchaus verschiedene Verbindung kennengelernt haben. Dadurch wird die von uns damals aufgestellte Amidinformel für jene Verbindung von neuem bestätigt.

Auch die nun bekanntgewordene Amino-furazan-carbonsäure (IX) ist schon mehrfach Gegenstand von Spekulationen gewesen. In ihr wurde die von Scholvien angegebene „*β*-Isofulminursäure" gesehen[3]), bis später deren Existenz experimentell widerlegt wurde.[4])

Ferner läßt sich jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit aussagen, daß eine Säure $C_3H_3O_3N_3$ (*β-Isofulminursäure* von Ulpiani, Schmelzp. 196°), deren Amid bei längerem Kochen von Furoxan-dicarbonamid mit Wasser sich bildet[5]), nicht mit Amino-furazan-carbonsäure identisch sein kann, wie früher vermutet wurde.[6]) Ihr Entdecker hat ihr die wenig wahrscheinliche Formel XVI beigelegt, da sie ein Nitrosamin bildet.

---

[1]) A. **392**, 196 (1912). [2]) Gazz. **42**, I. 510 (1912).
[3]) H. Wieland, Die Knallsäure, Stuttgart 1909, S. 71.
[4]) A. **392**, 200 (1912). [5]) Gazz. **42**, I. 379 (1912).
[6]) Gazz. **42**, I. 71 (1912).

Digitized by Google

Darstellung von Cyan-furazan-cyanat $C_4O_2N_4$ (VII) (K.).

2 g Peri-cyanilsäure werden mit 20 ccm Thionylchlorid 3—4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, bis alle Substanz gelöst ist. Jetzt wird das Thionylchlorid bei 30° im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther unter Verwendung eines Aufsatzes — das Produkt ist flüchtig — abdestilliert. Der ölige Rückstand geht unter 12 mm scharf bei 60° als farbloses dünnflüssiges Öl von ungemein heftigem Geruch über. Ausbeute 50 Proc. der angewandten Peri-cyanilsäure. In geringer Menge erhält man auch unter diesen Bedingungen der Reaktion mit $SOCl_2$ Anhydro-epi-cyanilsäure vom Schmelzp. 102° [1]).

Die Ausführung der Analysen bereitete Schwierigkeiten, da die Substanz im Micro-Rohr mehrfach explodierte.

Analysen (von G. Hesse ausgeführt): 0,2565 g Subst.: 0,3318 g CO_2, 0,0047 g H_2O. — 0,1886 g Subst.: 72,6 ccm N_2 (24°, 717 mm). — 0,1972 g in 17,62 g Benzol: $\Delta = 0{,}442°$.

$C_4O_2N_4$ (136)	Ber. C 35,29	H 0,00	N 41,18	Mol.	136
	Gef. „ 35,20	„ 0,20	„ 41,29	„	132.

Die Substanz ist mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser ist sie schwer löslich, ihr spezifisches Gewicht ist etwas größer als 1. Sie reagiert in reinem Zustand neutral, nicht sorgfältig gereinigte Präparate zeigen schwach saure Reaktion, die aber bereits von 1 Tropfen $^n/_{10}$-Lauge zum Verschwinden gebracht wird. Versetzt man die wäßrige Suspension unter Kühlung und Rühren langsam mit verdünnter Lauge bei Gegenwart von Phenolphtalein, so wird das Alkali jeweils nach kurzer Zeit neutralisiert, ohne daß es zur Herausbildung von saurer Reaktion kommt. Dabei wird zweifellos die Gruppe —N=C=O in NH—COOH umgewandelt. Die zu erwartende Cyan-furazan-carbaminsäure $NC—C_2N_2O—NHCO_2H$ haben wir hier nicht isoliert.

Abspaltung von CO_2 beim Kochen mit Wasser (U.). 0,212 g des Öls wurde mit 5 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Ein langsamer

[1]) A. 475, 54 (1929).

Digitized by Google

Strom reinen Stickstoffs führte entstandenes Gas durch zwei vorgeschaltete Péligot-Röhren, die $Ba(OH)_2$-Lösung enthielten. Schon nach 15 Minuten trat Bariumcarbonat auf. Dessen Menge betrug nach Beendigung des Prozesses 0,2466 g, während sich für 1 Molekül CO_2 0,307 g berechnen. Der Verlust ist sicher auf die große Flüchtigkeit des Materials zurückzuführen.

Hydrolyse von Cyan-furazan-cyanat zu Oxy-furazan-carbonsäure (U.).

0,5 g des Öles wurde mit 3 Molen Barium-hydroxyd in kaltgesättiger Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Es tritt bald Lösung ein und kurz danach kommt ein kristallisiertes Ba-Salz zur Ausscheidung. Man saugt nach beendeter Reaktion und nach dem Erkalten ab, zerlegt das Salz mit Salzsäure (CO_2-Entwicklung) und schüttelt die Lösung einige Male mit Äther aus. Der Äther hinterläßt in einer Menge von 80 Proc. d. Th. die entstandene Säure in glasklaren Tafeln, die beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator verwittern. Zur Analyse wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die trockne Substanz schmilzt bei 175—176° und gab mit einem nach Hantzsch und Urbahn[1]) (in schlechter Ausbeute) gewonnenen Präparat von Oxy-furazan-carbonsäure keine Depression.

3,902 mg Subst.: 4,04 mg CO_2, 0,53 mg H_2O. — 4,887 mg Subst.: 0,970 ccm N_2 (21°, 708 mm).

$C_3H_2O_4N_2$ (130)	Ber.	C 27,69	H 1,54	N 21,54.
	Gef.	„ 28,24	„ 1,52	„ 21,47.

Die starke Säure bläut Congopapier. Charakteristisch ist das schwer lösliche, sofort krystallisierende Cu-Salz, das auf Zugabe von Kupferacetat zu ihrer wäßrigen Lösung sofort herauskommt. Mit seiner Hilfe lassen sich ganz geringe Mengen der Säure identifizieren. Einige Milligramm Substanz werden mit einem Tropfen Cu-acetat-Lösung zusammengebracht. Sofort krystallisiert das blaßblaue Salz aus.

---

[1]) B. 28, 764 (1895).

Digitized by Google

Die Einwirkung von Anilin auf Cyan-furazan-cyanat (U).

0,2 g Substanz wurden mit 0,2 g Anilin zusammengebracht. Die Mischung färbt sich tiefrot und ist nach einigen Stunden zu einer krystallinen dunkelroten Masse erstarrt. Man digeriert mit wenig Wasser und säuert dann mit verdünnter Salzsäure unter gutem Durchrühren der Masse an. Der dunkelbraune, unlösliche Teil wird abgesaugt und nach dem Trocknen mit Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle ausgekocht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten schöne hellgelbe, verfilzte Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 244° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion.

4,185 mg Subst.: 8,06 mg CO_2, 1,15 mg H_2O. — 2,786 mg Subst.: 0,769 ccm N_2 (21°, 728 mm).

$C_{10}H_7O_2N_5$ (229)	Ber.	C 52,38	H 3,08	N 30,57
	Gef.	„ 52,53	„ 3,08	„ 30,70.

Das alkoholische Filtrat, aus dem diese Substanz zuerst auskrystallisiert war, wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Dadurch wurde ein zweites Reaktionsprodukt zur Abscheidung gebracht, das aus wenig Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 143—144° krystallisierte. Auch diese Verbindung ist neutral. Sie ist unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol.

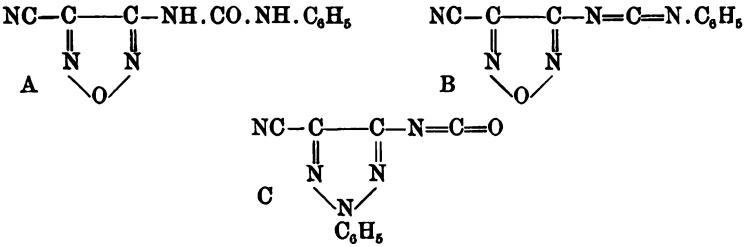
2,994, 3,117 mg Subst.: 6,16, 6,41 mg CO_2, 0,52, 0,57 mg H_2O. — 2,940, 2,500 mg Subst.: 0,865 (20°, 719 mm), 0,742 (20°, 727 mm) ccm N_2.

$C_{10}H_5ON_5$ (211)	Ber.	C 56,85	H 2,38	N 33,18
	Gef.	„ 56,11, 56,08	„ 1,94, 2,05	„ 32,43, 33,08.

Die Substanz vom Schmelzp. 244° ist ihrer Zusammensetzung nach aus je 1 Mol Cyan-furazan-cyanat und Anilin entstanden, die niedriger schmelzende enthält 1 Mol Wasser weniger, als dieser Summenformel entspricht. Es liegt am nächsten, das erste Produkt als den Harnstoff (A) aufzufassen, wiewohl seine gelbe Farbe zu dieser Formel nicht recht stimmt. Die Verbindung vom Schmelzp. 143—144° könnte als Diimin (B) angesprochen werden, wenn man nicht

Digitized by Google

vorzieht, ihr die Konstitution des durch Austausch des Ringsauerstoffs gegen NC_6H_5 entstandenen Triazols (C) zu geben. Sicheres können wir über die Konstitution nicht aussagen.



Cyan-furazan-carbaminsäure (VIII) (K.).

0,5 g des Cyansäure-esters werden unter Eiskühlung tropfenweise in 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, die Lösung erwärmt man langsam auf 60° und hält etwa eine Stunde lang auf dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen gießt man auf 40 g Eis, wobei sich das Reaktionsprodukt alsbald schön krystallisiert ausscheidet. Ein Teil der Substanz wird noch durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen. Ausbeute 0,49 g. Man krystallisiert das schon nahezu reine Produkt aus heißem Wasser um. Schmelzp. 143° u. Zers.

$C_4H_2O_3N_4$ (154) Ber. C 31,2 H 1,3 Gef. C 31,01 H 1,57.

Die Carbaminsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, sie löst sich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform. Saure Reaktion gegen Lackmus, keine Färbung mit $FeCl_3$.

Zersetzung mit Wasser (U).

0,1 g der Säure spalteten beim Kochen mit 5 ccm Wasser die 0,13 g $BaCO_3$ entsprechende Menge CO_2 ab, während sich 0,128 g berechnen.

Die wäßrige Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum eine in flachen Nadeln krystallisierende neutrale Substanz, die aus heißem Alkohol in Blättchen krystallisiert und bei 147—148° schmilzt. Dabei verändert sich die Verbindung derart, daß sie, nach dem Erkalten wieder erhitzt, auch bei 300° noch nicht schmilzt. Beim Kochen mit Barytwasser verwandelt sie sich unter rascher Abspaltung

Digitized by Google

von Ammoniak glatt in Oxy-furazan-carbonsäure, die wie oben durch Schmelzpunkt und Cu-Salz als solche nachgewiesen wurde. Es steht außer Zweifel, daß beim Kochen der Cyan-furazan-carbaminsäure *Amino-furazan-carbonamid* $H_2NOC—C_2N_2O—NH_2$ entstanden ist.

4,985 mg Subst.: 5,26 mg CO_2, 1,36 mg H_2O. — 4,136 mg Subst.: 1,60 ccm N_2 (21°, 716 mm).

$C_3H_4O_3N_4$ (128)	Ber.	C 28,11	H 3,15	N 43,75.
	Gef.	„ 28,86	„ 3,02	„ 42,31.

Amino-furazan-carbonsäure $C_3H_3O_3N_3$ (IX) (K).

Das in der Kälte aus 0,5 g des Cyansäureesters und 5 ccm konz. Schwefelsäure hergestellte Gemisch wird langsam auf 90—100° gebracht und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Von 90° an ist die Entwicklung eines Gases bemerkbar, das als CO_2 durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Nach dem Erkalten scheidet man mit 40 g Eis die entstandene Säure krystallin aus (0,41 g). Sie wird aus siedendem Wasser zu breiten farblosen Nadeln umkrystallisiert, die 1 Mol Krystallwasser enthalten. Im Vakuum-Exsiccator wird dieses Wasser leicht abgegeben. Schmelzp. 213—214°.

0,1650, 0,1154 g lufttrockene Substanz verloren, bei 110° i. V. getrocknet, 0,021, 0,0148 g.

$C_3H_3O_3N_3.H_2O$. Ber. H_2O 12,25. Gef. H_2O 12,74, 12,83.

3,322, 3,899 mg Subst. (bei 110° getrocknet): 3,390, 4,08 mg CO_2, 0,74, 0,89 mg H_2O. — 1,278, 4,832 mg Subst.: 0,368 (22°, 757 mm), 1,422 (18°, 715 mm) ccm N_2. — 0,557 mg in 4,62 mg Campher (nach Rast): $\Delta = 35°$.

$C_3H_3O_3N_3$ (129)	Ber.	C 27,90	H 2,30	N 32,55	Mol 129
	Gef.	„ 28,12, 28,54	„ 2,47, 2,55	„ 32,31, 32,48	„ 137.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, sie reagiert gegen Lackmus sauer, der Einfluß der amidartig gebundenen NH_2-Gruppe auf die Acidität ist gering. Damit hängt zusammen, daß durch heiße Alkalien leicht NH_3 abgespalten wird. Das Ba-Salz der Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem. Auf Zusatz von Kupferacetat wird aus der wäßrigen Lösung ein alsbald krystallisierendes Cu-Salz ausgeschieden.

Digitized by Google

Benzoyl-Derivat (U.). 0,1 g der Säure $C_3H_3O_3N_3$ wurden in 2 ccm Pyridin unter gelindem Erwärmen gelöst, zur Lösung wurden bei Raumtemperatur 0,2 g Benzoylchlorid gefügt. Verdampfte man das Pyridin im Vakuum-Exsiccator, so blieb ein Rückstand, der beim Digerieren mit Wasser krystallin wurde. Man saugte ab, behandelte nach dem Trocknen mit Äther und krystallisierte aus wenig Alkohol um. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 199—200°.

2,743 mg Subst.: 0,445 ccm N_2 (19°, 731 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$ (233) Ber. N 18,03 Gef. N 18,24.

N-Benzoyl-amino-furazan-carbonsäure reagiert sauer und ist schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Petroläther, leichter in Alkohol und Aceton.

Spaltung von Amino-furazan-carbonsäure durch $Ba(OH)_2$. (U.)

0,85 g der Säure wurden mit der Lösung von 6 g Bariumhydroxyd in 60 ccm Wasser 15 Minuten lang gekocht. Nach anfänglicher Lösung schied sich ein krystallinisches Ba-Salz aus, das nach dem Erkalten der Reaktionsmischung abgesaugt und mit Salzsäure zerlegt wurde. Durch Ausäthern wurde in guter Ausbeute eine Säure isoliert, die alle Eigenschaften der oben beschriebenen *Oxy-furazan-carbonsäure* zeigte und bei 175—176° schmolz.

4,599, 4,20 mg Subst.: 4,76, 4,33 mg CO_2, 0,70, 0,53 mg H_2O. — 4,748 mg Subst.: 0,935 ccm N_2 (21°, 723 mm).

$C_3H_2O_4N_2$ (130) Ber. C 27,69 H 1,54 N 21,54
Gef. „ 28,23, 28,12 „ 1,70, 1,41 „ 21,75.

Amino-furazan-carbonsäure aus Cyan-furazan-carbaminsäure durch alkalische Spaltung (U.).

Kochte man 0,1 g der Säure $C_4H_2O_3N_4$ (Schmelzp. 143°) mit $1^1/_2$ Molen Bariumhydroxyd nur 5 Minuten lang, so schied sich unter NH_3-Entwicklung ein Gemisch von Bariumsalzen aus. Ohne zu filtrieren wurde angesäuert, wobei sich CO_2 entwickelte. Dann ätherte man wiederholt aus und gewann aus den Auszügen 0,08 g farbloser Krystalle, die aus Wasser in den charakteristischen Blättchen der Amino-furazan-carbonsäure krystallisierten und bei 213 bis 214° schmolzen. Mischprobe mit dem durch Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 dargestellten Präparat ebenso.

Digitized by Google

Über Chlorin e und davon abgeleitete Chloro-Porphyrine[1]);

von *Hans Fischer* und *Otto Moldenhauer*.

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 12. Dezember 1929).

Phytochlorin e wurde von Willstätter durch kurze Behandlung von Chlorophyll bzw. Phäophytin mit methylalkoholischem Kali (30 Sekunden lang) erhalten. Chlorin e besitzt nach Willstätter die Zusammensetzung $C_{34}H_{34}O_5N_4$ und ist eine Tricarbonsäure mit zwei freien Carboxylgruppen, von denen eine nach Willstätter als Lactam gebunden ist. Treibs und Wiedemann fanden nach der Willstätterschen Methode arbeitend die Zusammensetzung von Chlorin e zu $C_{35}H_{40}O_7N_4$.

Willstätter hat aus Chlorin e ein Trikaliumsalz erhalten und hieraus einen Ester mit drei Methoxylen, was mit der Auffassung als Tricarbonsäure in guter Übereinstimmung steht. Auch wir erhielten das Trikaliumsalz, dessen Analyse die Willstättersche Auffassung als Trikaliumsalz bestätigt. Um zwischen den einzelnen Formulierungen von Chlorin e eine Entscheidung zu treffen, ist das Kaliumsalz ungeeignet, da es nicht umkrystallisierbar ist und die Werte zwischen den einzelnen Formeln relativ nahe beisammen liegen (vgl. experimenteller Teil).

Aus dem Kaliumsalz haben wir nach der Willstätterschen Methode (Verreiben des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat) den Ester dargestellt, mehrfach aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und hiernach einen um 10° höheren Schmelzpunkt, nämlich 199°, gefunden. Die Ana-

[1]) IX. Mittlg. zur Kenntnis der Chlorophylle. VIII. Mittlg. vgl. A. 475, 241 (1929).

Digitized by Google

lyse stimmte jedoch auf einen Gehalt von nur zwei Methoxylen. Krystall-Lösungsmittel enthält er nicht; der Körper ist chlorfrei. Krystallisiert man denselben Ester aus Äther um, so geht der Schmelzpunkt auf 217° in die Höhe; an Methoxylgehalt ändert sich nichts. Mit der Aufklärung des unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes sind wir beschäftigt. Obwohl der Methoxylgehalt des Esters eine Identität mit dem von Treibs und Wiedemann mit Hilfe von Diazomethan aus Chlorin e erhaltenen Tri-ester (Schmelzp. 215°) ausschließt, haben wir den Misch-Schmelzpunkt genommen, der eine Depression von 10° ergab. Also hat dieser Ester mit dem Tri-ester von Treibs und Wiedemann nichts zu tun.

Schon aus diesen Versuchen ersieht man, wie labil offensichtlich ein Teil des Chlorophyllmoleküls sein muß. Zur Konstitutionsaufklärung ist es daher notwendig, nicht nur jedes einzelne Derivat einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, sondern auch die Abbaumethoden möglichst schonend und verschiedenartig zu gestalten. Vgl. dazu die Veröffentlichung mit Bäumler, in der hauptsächlich über die milde Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff und kurz dauernde Einwirkung von Eisessig berichtet wurde.

Wir haben nun weiter außer Eisessig–Jodwasserstoff den Einfluß von Fettsäuren ganz allgemein zu studieren begonnen und vorläufig die Einwirkung von Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure untersucht. Ameisensäure hat, wie zu erwarten war, teilweise einen ähnlichen Einfluß wie Eisessig–Jodwasserstoff, während bei Propion- und Buttersäure weitgehender Abbau bzw. Umbau erfolgt, der wohl vorwiegend durch die erhöhte Temperatur bedingt ist und zu einem neuen krystallisierten Porphyrin von Phylloporphyrintyp führte, von dem es jedoch nach der spektroskopischen Untersuchung mit Sicherheit verschieden ist. Auch die Kombinationen der verschiedenen Fettsäuren mit Jodwasserstoff werden systematisch geprüft.

Chlorin e selbst und der Ester, mit Hilfe von Diazomethan dargestellt, verhalten sich vollkommen verschieden. (Über den Abbau des „Dimethylsulfat-Esters“ wird demnächst berichtet.) Der Chlorin-Abbau mit Eisessig–Jod-

Digitized by Google

wasserstoff unter den in der VII. Mitteilung angegebenen Bedingungen (50° während 8 Minuten) führte bei Chlorin e zu einem schön krystallisierten Porphyrin, das 5 Sauerstoffatome enthält und demgemäß den Namen Chloroporphyrin e_5 bekommt, während der Ester unter den gleichen Bedingungen ein ebenfalls schön krystallisiertes Porphyrin entstehen läßt mit 6 Atomen Sauerstoff–Chloroporphyrin e_6. Beide geben gut krystallisierte Eisensalze, die nach der Analyse sich von den zugrundeliegenden Porphyrinen ableiten, spektroskopisch aber verschieden sind und beim Zusatz von Hydrazin zur Pyridinlösung kein typisches Hämochromogenspektrum zeigen. Chloroporphyrin e_5 wie auch sein Eisensalz, hat 32 oder 33 Kohlenstoffatome, während für Chlorin e deren 34 oder 35 anzunehmen sind. Jedenfalls hat es mehr als das aus ihm erhältliche Chloroporphyrin e_5 und es fragt sich natürlich zunächst, in welcher Form der Kohlenstoffverlust eingetreten ist. Am nächstliegenden war es, Abspaltung von Kohlendioxyd anzunehmen, weil ja eine Herabminderung auch im Sauerstoffgehalt eingetreten ist. Quantitative Kohlensäurebestimmungen haben noch kein eindeutiges Resultat ergeben insofern, als zwar Kohlensäure entbunden wird, wenn auch nicht in einem molekularen Verhältnis, aber doch so viel, daß die Abspaltung von einem Mol Kohlendioxyd sehr wahrscheinlich ist. Eine besondere Untersuchung ist im Gange, um den Verlust an Kohlenstoff aufzuklären. Daß Chloroporphyrin e_5 mindestens 32 Kohlenstoffatome besitzt, haben wir exakt beweisen können. Chloroporphyrin e_5 geht bereits unter der Einwirkung von Ameisensäure, allerdings innerhalb 24 Stunden, mit nahezu quantitativer Ausbeute in *Rhodoporphyrin* über, dessen Konstitutionsformel auf analytischem und synthetischem Wege bewiesen ist. Rhodoporphyrin rückwärts in Chloroporphyrin e_5 überzuführen ist bis jetzt nicht gelungen.

Früher hatten wir bei Ätioporphyrin, neuerdings auch bei Meso- und Koproporphyrin (Veröffentlichung demnächst) mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure Eintritt von Sauerstoff ins Porphyrinmolekül bewerkstelligt und es bestand die Möglichkeit, rückwärts vom Rhodoporphyrin auf demselben Wege zum Chloroporphyrin e_5 zu ge-

Digitized by Google

langen. Die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd gelingt tatsächlich und führt zu einem krystallisierten Körper, der aber spektroskopisch vollkommen verschieden vom Chloroporphyrin e_5 ist und dessen nähere Untersuchung deshalb zurückgestellt wurde. Nachdem aber beim Ätio- und den anderen Porphyrinen der neu hinzugetretene Sauerstoff mit großer Sicherheit an den Brücken-Methingruppen sitzt, so kann man für die Konstitution von Chloroporphyrin e_5 mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß hier der über die Carboxylgruppen hinausgehende Sauerstoff sich nicht an den Methingruppen befindet.

Weiterhin haben wir Chloroporphyrin e_5 dem energischen alkalischen Abbau unterzogen und in guter Ausbeute *Rhodoporphyrin* erhalten, daneben *Pyrroporphyrin*, bemerkenswerterweise aber kein Phylloporphyrin, während Chlorin e selbst, wie schon Treibs und Wiedemann in teilweiser Bestätigung der Resultate von Willstätter und Schülern feststellten, Verdo-, Rhodo-, Pyrro- und Phylloporphyrin gab. Man könnte also zu der Ansicht kommen, daß durch die Behandlung mit Eisessig–Jodwasserstoff die „Phylloporphyrin-Anordnung" vernichtet würde in Analogie zu dem mit Bäumler erhaltenen Resultate.

Zu dieser vorsichtigen Auffassung nötigt die starke Abhängigkeit der Bildung des Phylloporphyrins von Versuchsbedingungen, die nicht absolut konstant sind. So wurde in einem Versuch aus Chloroporphyrin e_5 mit 5-proc. Äthylat bei 150° durch 7 Stunden hindurch nach der spektroskopischen Untersuchung eine Spur Phylloporphyrin beobachtet.

Aber geradeso wie dort durch geringfügige Behandlung mit Pyridin–Eisessig eine Umwandlung eintrat, die wieder Phylloporphyrin zum Entstehen brachte, so konnte auch hier durch bloße Veresterung dieser Effekt hervorgerufen werden. Die Veresterung von Chloroporphyrin e_5 führten wir einerseits mit Diazomethan (Schmelzpunkt des Esters 272° [korr.]), andererseits mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff (Schmelzpunkt des Esters 284° [korr.]) durch und erhielten gut krystallisierte Ester, die beide 2 Methoxyle enthalten, im Schmelzpunkt aber um 12° differieren, bei der Elementaranalyse die gleichen Werte und beim Misch-Schmelzp. 20° Depression gaben, also isomer miteinander sind.

Spektroskopisch unterscheiden sich die beiden Ester deutlich insofern, als der mit Diazomethan dargestellte

Digitized by Google

Ester ein unscharfes verwaschenes Spektrum gibt im Gegensatz zu dem isomeren, der mit dem freien Porphyrin spektroskopisch nahezu identisch ist. Es besteht lediglich eine Verschiebung um etwa 1 $\mu\mu$ nach Rot.

Ist so zwar die Verschiedenheit der beiden Ester festgestellt, so können doch hier die verschiedenen Veresterungsmethoden keine wesentliche Konstitutionsänderung bedingt haben, denn der Ester mit Diazomethan ließ sich durch Behandlung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff leicht in den Methylalkohol–Chlorwasserstoff-Ester vom Schmelzpunkt 284° überführen. Dagegen bleibt der letztere bei der Behandlung mit Diazomethan unverändert. Beide Ester müssen noch einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

Der energische Abbau mit Alkali führte zu *Rhodo-*, *Pyrroporphyrin*, bemerkenswerterweise nunmehr auch zu *Phylloporphyrin*. Es ist also wiederum durch bloße Veresterung die Phyllo-Konstitution wieder zustande gekommen. Wie oben erwähnt, gibt Chloroporphyrin e_5 mit Ameisensäure in nahezu quantitativer Ausbeute Rhodoporphyrin, welches mit Sicherheit keine Beziehung zum Phylloporphyrin, wohl aber zum Pyrroporphyrin hat; es ist ja ein carboxyliertes Pyrroporphyrin. Nachdem nun Chloroporphyrin direkt kein Phylloporphyrin (oder nur Spuren) ergeben hat, nach der Veresterung aber wohl, wäre es durchaus möglich gewesen, daß die Ester durch Kochen mit Ameisensäure Verdo- oder auch Chloroporphyrin e_4 (von letzterem wird später die Rede sein) geben würden. Das ist nicht der Fall, die Ester verhalten sich genau so wie Chloroporphyrin e_5. Sie geben reines Rhodoporphyrin in sehr guter Ausbeute. Das Resultat zeigt wieder, wie vorsichtig man bei der Deutung der Abbauresultate des Chlorophylls sein muß. Man hätte versucht sein können, aus diesen Experimenten den Schluß zu ziehen, daß Ameisensäure ähnlich wie Eisessig–Jodwasserstoff die Phyllokonstitution vernichte, aber dem ist nicht so, denn die Behandlung von Chlorin e mit Ameisensäure erzeugte ein neues Porphyrin mit 3 Sauerstoffatomen von der Zusammensetzung $C_{33}H_{36}N_4O_3$, wobei ein Verlust von 2 Mol Kohlensäure zu verzeichnen

Digitized by Google

ist. Diesem Porphyrin kommt der Name Chloroporphyrin e_3 zu. Es gibt ein gut krystallisierendes Eisen- und Kupfersalz, die sich beide von Chloroporphyrin e_3 ableiten, wenigstens nach der Analyse. Methylalkohol—Chlorwasserstoff gibt einen schön krystallisierenden Ester; der Ester hat 34 C-Atome in Übereinstimmung mit dem Porphyrin selbst, das 33 C-Atome besitzt. Die Zeisel-Bestimmung ergab den Gehalt von einem Methoxyl. Der Ester schmilzt bei 238°, also fast ebenso wie Phylloporphyrinester (235° korr.). Der Misch-Schmelzpunkt ergab eine Depression von 4°. Die Schmelzpunktserniedrigung ist also nicht sehr beträchtlich, eine Identität mit Phylloporphyrin aber außer durch die Verschiedenheit des analytischen Befundes auch spektroskopisch ausgeschlossen; der erste Rotstreifen ist nach Grün verschoben, der dritte Hauptstreifen nach Rot hin. Es bestehen aber nahe Beziehungen zum Phylloporphyrin, denn der weitgehende Abbau des Chloroporphyrin e_3 hatte ein verblüffend einfaches Resultat: es entstand nur *Phylloporphyrin.* Dieses wurde durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt des Esters identifiziert. Das Phylloporphyrin bildete sich nicht nur beim alkalischen Abbau, sondern ebenso bei der Behandlung mit Eisessig und auch mit Oleum. Oleum wirkt auf Porphyrine im allgemeinen unter Rhodinbildung ein.[1]) Treibs und Wiedemann erhielten jedoch bei der Behandlung von Phylloporphyrin mit Oleum eine „Sulfosäure", deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Hier entstand im wesentlichen Phylloporphyrin, die „Sulfosäure" nur in geringer Ausbeute bzw. in einer wasserlöslichen Form, die die Isolierung außerordentlich erschwert. Daß aber keine Rhodinbildung eintrat, spricht wiederum wie der Befund des Phylloporphyrins für das Vorhandensein der „Phylloporphyrin-Konstitution" im Chloroporphyrin e_3, und es scheint hier eine neue Möglichkeit der Isolierung des Phylloporphyrins vorhanden zu sein. Der systematische Oleum-Abbau des Chlorin e sowie der übrigen hoch molekularen Abbauprodukte des Chlorophylls ist in Angriff genommen. Wenn nun in Chloroporphyrin e_3 die „Phyllo-

[1]) A. 466, 243 (1928).

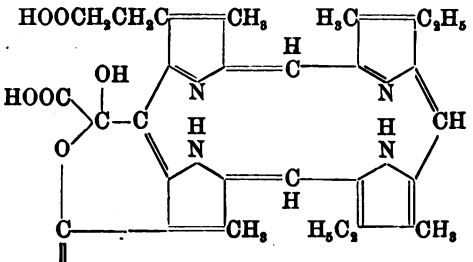
Digitized by Google

Konstitution" enthalten ist, ist damit gleichzeitig der Beweis geliefert, daß die Behandlung von Chlorin e mit Ameisensäure in diesem Fall die „Phyllo-Konstitution" nicht vernichtet.

Was nun die Konstitution des Chloroporphyrin e_3 anlangt, so ist hierfür das Entstehen von Phylloporphyrin von ausschlaggebender Bedeutung. Das Phylloporphyrin muß ihm zugrunde liegen und der Gehalt von 2 Sauerstoffatomen erklärt sich dadurch, während die Rolle des dritten Sauerstoffatoms noch unklar ist. Wir halten die Möglichkeit des Vorhandenseins eines Formylrestes für diskutierbar. Allerdings ist das Chloroporphyrin e_3 gegen erneute Behandlung mit Ameisensäure vollständig resistent, während Chloroporphyrin e_5, in dem wir auch einen Formylrest annehmen (vgl. S. 56 und 61), dieser durch 24stündige Behandlung mit Ameisensäure glatt abgesprengt wird. Auf eine andere Erklärungsmöglichkeit wird demnächst in einer Arbeit mit Helberger näher eingegangen werden.

Versuchen wir diese Resultate formelmäßig wiederzugeben, so wollen wir ihnen als *Arbeitshypothese* folgende Deutung geben: Chlorin e mit 7 Sauerstoffatomen wird eine Dicarbonsäure bzw. eine Tricarbonsäure mit einer laktonisierten Carboxylgruppe (während Willstätter Laktam annahm) der Konstitution I sein, wobei vorläufig für das zugrunde liegende System ohne Rücksicht, ob Chlorin oder Porphyrin, der Porphinkern wiedergegeben ist, weil wir den Unterschied der Konstitution zwischen Chlorin und Porphyrin formelmäßig noch nicht wiedergeben können:

I



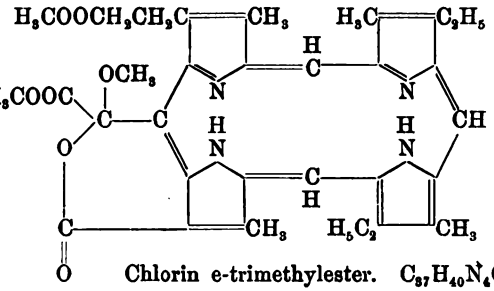
Chlorin e. $C_{34}H_{34}N_4O_7$.[1])

[1]) Die Formeln weichen von denen im experimentellen Teil teilweise ab, wir haben vorgezogen, dort lediglich die aus den experimentell gefundenen Zahlen sich errechnenden Werte anzugeben.

Digitized by Google

Der Trimethylester mit Diazomethan wäre durch II wiederzugeben:

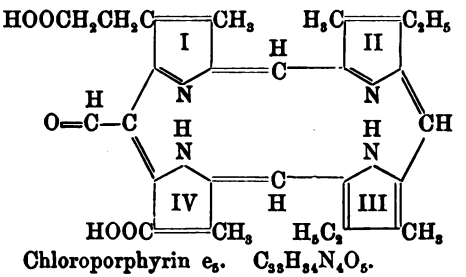
II



Chlorin e-trimethylester. $C_{37}H_{40}N_4O_7$.[1])

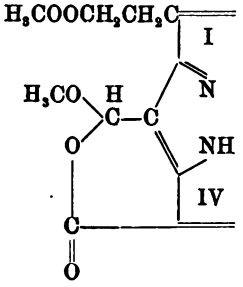
während der Di-ester sich von I ableitet durch Veresterung der beiden freien Carboxylgruppen. Dimethylsulfat würde die OH-Gruppe der Glyoxylsäure nicht ergreifen im Gegensatz zum Diazomethan. Die Behandlung von Chlorin e mit Eisessig–Jodwasserstoff zu Chloroporphyrin e_5 würde in der Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Glyoxylsäurerest bestehen und zu dem Aldehyd III führen, von

III

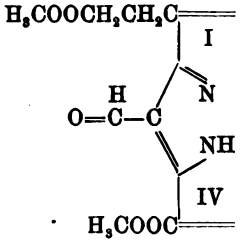


Chloroporphyrin e_5. $C_{33}H_{34}N_4O_5$.

Ester, Schmelzp. 272°.



Ester, Schmelzp. 284°

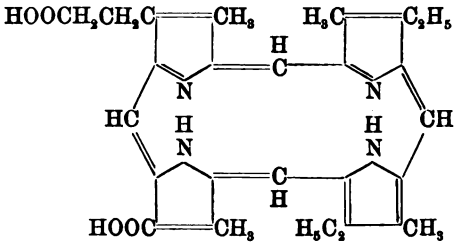


[1]) Vgl. Fußnote zu Formel I.

Digitized by Google

dem man sich schon vorstellen kann, daß der Formylrest durch Behandlung mit Ameisensäure abgespalten und so Rhodoporphyrin (IV) erzeugt wird.

IV



Rhodoporphyrin. $C_{32}H_{34}N_4O_4$.

Was die Konstitution der beiden isomeren Ester anlangt, so geben die beiden oben angegebenen Formulierungen einen Erklärungsversuch; ebenso gut natürlich besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Isomerie durch eine Isomerie im Porphinkern verursacht ist, für die ganz besonders das verschiedene spektroskopische Verhalten spricht sowie die Tatsache, daß Chlorin e Dimethyl- und Trimethylester sich spektroskopisch nicht unterscheiden.

An 2 Carboxylgruppen im Chloroporphyrin e_5 kann nicht gezweifelt werden. Um über den Formylrest Anhaltspunkte zu bekommen, haben wir Chloroporphyrin e_5 mit Äthylalkohol–Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff behandelt. Unter diesen Umständen wurden in einer Arbeit mit Stern[1]) Pyrrolaldehyde in Pyrrol–Thioaldehyde übergeführt und wir hofften auf diese Weise Schwefel ins Porphyrinmolekül einführen zu können. Der Versuch verlief in dieser Richtung negativ; es entstand lediglich der Diäthylester.

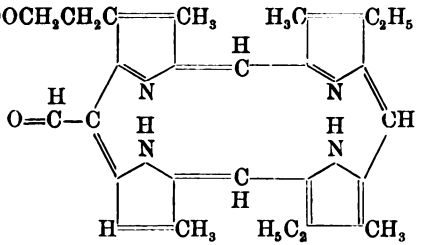
In Versuchen mit Herrn Klebs scheint die Einführung von Schwefel gelungen zu sein. Übrigens sind wir mit Versuchen, im Porphingerüst einen bzw. alle Pyrrolkerne durch andere cyklische Systeme, insbesondere Furan, Thiophen, Imidazolring usw. zu ersetzen, beschäftigt.

Bei der Behandlung von Chlorin e selbst mit Ameisensäure müßte die Kern-Carboxylgruppe abgespalten und aus dem Glyoxylsäurerest der Formylrest gebildet werden, so daß Chloroporphyrin e_3 dann eine Monocarbonsäure ist, entsprechend der Tatsache, daß hier auch nur ein Monoester existiert (V).

[1]) A. 446, 229 (1925).

Digitized by Google

V



Chloroporphyrin e_3. $C_{32}H_{34}N_4O_8$.

Wir formulieren also in Chloroporphyrin e_3, dessen nahe Beziehungen zum Phylloporphyrin experimentell feststehen, einen Formylrest, dessen Inaktivität wohl durch das komplizierte Molekül erklärlich ist. Seine größere Stabilität gegenüber der von Chloroporphyrin e_5 wird wohl durch die Gesamtkonstitution bedingt sein, wie ja schon bei den einfachen Pyrrolaldehyden Stabilität und Reaktionsfähigkeit schwanken. Unentschieden und durch die Formulierungen ungenügend wiedergegeben ist die große Anzahl isomerer Porphyrine der Chlorophyll-Reihe, die immer wieder an die Möglichkeit eines besonderen Baues des Porphinringes denken lassen.

Weiter haben wir Chlorin e dem Abbau mit Eisessig unterworfen. Hier entsteht in etwa 10 Proc. Ausbeute Phylloporphyrin und ein Chlorin, das noch nicht näher untersucht ist. Von höheren Fettsäuren verhalten sich Propionsäure und Buttersäure der äußeren Erscheinung nach ähnlich wie Eisessig. Auch hier ergibt sich ein Chlorin, das in 10-proc. Salzsäure geht und ein Porphyrin, das dem Phylloporphyrin ähnlich ist, aber nach den spektroskopischen Befunden ein neues Porphyrin darstellt, das noch näher untersucht werden muß. Das verschiedene Verhalten der Fettsäuren hängt wohl nur mit den verschiedenen Siedepunkten zusammen. Wahrscheinlich verlaufen hier mehrere Reaktionen nebeneinander, die noch nicht zu übersehen sind.

Wir wenden uns nunmehr der weiteren Besprechung der Abbauresultate des Trimethylesters von Chlorin e zu, der mit Hilfe von Diazomethan nach Treibs und Wiede-

Digitized by Google

mann erhalten wurde. Eisessig–Jodwasserstoff bei 50° sowie Behandlung mit Ameisensäure durch 24 Stunden hatten im wesentlichen das gleiche Resultat. Eisessig–Jodwasserstoff führt in guter Ausbeute sofort zum reinen Porphyrin, während Ameisensäure als Nebenprodukt nach dem spektroskopischen Befund Chloroporphyrin e_5 erzeugt. Das neu entstandene Porphyrin hat die Zusammensetzung $C_{33}H_{36}O_6N_4$, ihm kommt also der Name Chloroporphyrin e_6 zu. Es ist gegenüber dem Ausgangsmaterial ein Verlust von einem C-Atom eingetreten, eine noch unklare Reaktion, die vielleicht in Zusammenhang steht mit der ebenfalls unklaren Tatsache der Stabilisierung von Chlorin e mit Diazomethan, denn Chlorin e liefert ja bei der Behandlung mit Eisessig–Jodwasserstoff Chloroporphyrin e_5, während hier aus dem Ester Chloroporphyrin e_6 entsteht, also wenigstens der Sauerstoffgehalt gewahrt bleibt. Dieses gibt ein schön krystallisiertes Eisensalz, ebenso Trimethylester und zwar denselben, einerlei, ob man mit Diazomethan oder Methylalkohol–Chlorwasserstoff arbeitet. Der Ester schmilzt bei 255°, also ähnlich wie der Ester des Phylloerythrins[1]) (263°) und der Ester des Phäoporphyrins a_6[2]) (259°). Die Mischschmelzpunkte ergaben erhebliche Depression. Während Chloroporphyrin e_6 beim energischen Abbau Rhodo- und Pyrroporphyrin gibt, aber kein Phylloporphyrin, gibt der Ester und ebenso das Eisensalz dabei außer Rhodo- und Pyrroporphyrin nunmehr Phylloporphyrin. Beim Eisensalz wurde dieses Resultat durch die Resorcinschmelze bewirkt. Wir verzeichnen also wiederum die Eigentümlichkeit, daß man es in der Hand hat, durch ganz minimale Änderung der Bedingungen Phylloporphyrin zu erhalten oder nicht. Es müssen hier weitere Untersuchungen einsetzen, um diese auffallenden Unterschiede zu erklären.

Noch eine Eigentümlichkeit muß beim Chloroporphyrin e_6 hervorgehoben werden. Wird das fertige Porphyrin neuerdings mit Ameisensäure behandelt, so tritt ein erneuter Abbau ein und unter Verlust von Kohlendioxyd entsteht,

---

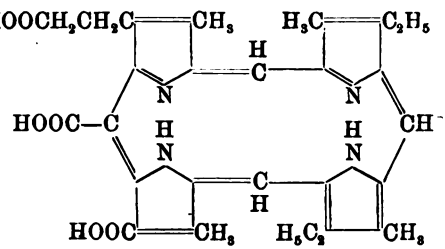
[1]) A. 474, 96 (1929). [2]) A. 474, 112 (1929).

Digitized by Google

obwohl Chloroporphyrin e_6 durch 24stündige Behandlung mit Ameisensäure erhalten wird, Chloroporphyrin e_4, das isomer ist mit Rhodoporphyrin, und durch einen Dimethylester charakterisiert ist. Beim energischen Abbau mit methylalkoholischem Kali entsteht Phylloporphyrin und daneben ein neues Porphyrin, das noch näher untersucht werden muß, beide in ungefähr gleicher Menge. Chloroporphyrin e_4 wird also vielleicht ein carboxyliertes Phylloporphyrin sein, könnte also Beziehungen zum Verdoporphyrin haben, wogegen jedoch der stark abweichende spektroskopische Befund spricht. Außerdem geht ja Verdoporphyrin sehr leicht in Rhodoporphyrin über, während wir bis jetzt von Chloroporphyrin e_4 keinen Übergang in Rhodoporphyrin finden konnten.

Was die Deutung dieser Resultate anlangt, so halten wir Chloroporphyrin e_6 für eine Tricarbonsäure der Konstitutionsformel VI.

VI

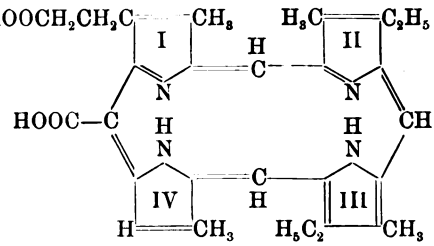


Chloroporphyrin e_6. $C_{33}H_{34}N_4O_6$.

Bei seiner Entstehung aus dem Chlorin e-trimethylester (S. 61) ist also Verseifung der 3 Methoxyle eingetreten, Aufspaltung des Lactonringes, Abspaltung von CO_2 aus dem Glyoxylsäurerest zum Aldehyd (Chloroporphyrin e_5) und Umwandlung der Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe.

Von hier aus erklärt sich dann der Übergang zum Rhodoporphyrin durch Abspaltung der Carboxylgruppe an der Methinbrücke ohne weiteres, während die Entstehung des Chloroporphyrins e_4 mit der Phyllo-Konstitution zusammenhängen muß. Wir halten Formel VII für diskutierbar.

Digitized by Google

VII 

Chloroporphyrin e_4. $C_{32}H_{34}N_4O_4$.

Es wäre die Kerncarboxylgruppe zur Abspaltung gelangt und so das Nichtentstehen von Rhodoporphyrin verständlich.

Früher haben wir über die Umwandlung von Porphyrin–Eisensalzen mit Hilfe von Amylalkoholat in Chlorine berichtet[1]) und wir haben diese Methode auch auf Chloroporphyrin e_6–Eisensalz angewandt, wie überhaupt alle Abbau- und Umbaumethoden der Porphyrine systematisch an Chlorophyll-Porphyrinen studiert werden — Untersuchungen, die wegen der Schwierigkeit des Ausgangsmaterials und wegen Raummangels im Institut nur langsam voranschreiten können. Die Reaktion verlief prinzipiell genau so wie bei den früher untersuchten Porphyrinen, es entstand ein Perhydrokörper, der durch Oxydation mit Eisenchlorid dann eine Verbindung vom Spektraltyp der *Rhodine* gab. Die Reaktion wird noch eingehend untersucht.

Endlich haben wir die Decarboxylierung von Chlorin e durchgeführt, die sich bereits bei 200° beim trocknen Erhitzen vollzieht, und zwar unter Abspaltung von 2 Mol Kohlendioxyd und Bildung von Phylloporphyrin; als Nebenprodukt entsteht ein ätherlösliches Chlorin, das durch methylalkoholisches Kali in Phylloporphyrin in Spuren überführbar ist. Diese relativ leichte Abspaltung von Kohlensäure zeigt wieder einen grundlegenden Unterschied zwischen Hämin und seinen Porphyrinen einerseits und dem Chlorophyll andererseits, denn bei ersteren tritt unter den genannten Bedingungen keinerlei Kohlensäure-Abspaltung ein.

---

[1]) A. **471**, 286 (1929).

Digitized by Google

Übrigens haben schon Willstätter und Utzinger[1]) gefunden, daß beim Erhitzen von Chlorin e mit Phosphorsäure auf 140° Kohlensäure entwickelt wird unter reichlicher Phylloporphyrin-Bildung, nämlich 10 Proc. Offenbar wird also die Carboxylgruppe im Propionsäurerest nicht angegriffen. Diese Befunde stimmen gut mit der Vorstellung von im ganzen drei Carboxylgruppen im Chlorin e überein. Auffallend ist nur die Abspaltung von 2 Mol Kohlendioxyd, denn Rhodoporphyrin spaltet ja erst bei 310—315° seine Kerncarboxylgruppe ab[2]) und es erhebt sich die Frage, ob die Kerncarboxylgruppe des Rhodoporphyrins schon im Chlorophyll vorgebildet enthalten ist oder sich erst sekundär bildet. Natürlich könnte der hypothetische Glyoxylsäurerest auch ebensogut am Pyrrolring IV angegliedert sein.

Wir haben dann versucht, unter milderen Bedingungen die Kohlensäureabspaltung zu erzielen und in der Tat werden beim Behandeln von Chlorin e mit Ameisensäure bei 100° bei der Chloroporphyrin e_3-Bildung 2,14 Mol Kohlensäure abgespalten. (Daneben bildet sich Kohlenoxyd, wie qualitativ nachgewiesen wurde.) Dies ist einigermaßen überraschend, denn im Rhodoporphyrin sind ja beide Carboxylgruppen unter diesen Bedingungen stabil; wird dagegen Chlorin e nur kurze Zeit bei 50° mit Jodwasserstoff–Eisessig behandelt, so ist nunmehr eine Stabilisierung der Carboxylgruppen erfolgt, denn das entstandene Chloroporphyrin e_5 spaltet erst bei 270° Kohlendioxyd ab und ist in Rhodoporphyrin überführbar. Um diese Konstitutionsänderungen aufzuklären, sind weitere Versuche nötig, insbesondere synthetischer Art, Einführung von Carboxylgruppen in bestimmte Stellungen der Porphyrine und ihre Stabilitätsprüfung — Untersuchungen, die im Gange sind.

Die relative Anordnung der Seitenketten ist auch für die Haftfestigkeit sehr entscheidend, vorläufig bewiesen für zwei Carboxylgruppen in Malonsäurestellung. Schon früher haben wir die verschiedene Stabilität der beiden

---

[1]) A. 381, 171 (1911). [2]) A. 466, 188 (1928).

Digitized by Google

isomeren Porphin-tetramethyl-tetramethylmalonsäuren *Iso-uroporphyrin* und *Uroporphyrin* festgestellt, indem ersteres schon bei 100° Kohlendioxyd abspaltet, letzteres erst bei 150°.[1]) Auch gegen Eisessig–Jodwasserstoff verhalten sich beide sehr verschieden, bei 3-stündiger Behandlung spaltet Isouroporphyrin von den 8 Carboxylgruppen 4 nahezu quantitativ ab, während Uroporphyrin nur *ein* Mol CO_2 entwickelt. Also bedingt die verschiedene Anordnung der Seitenketten allein eine sehr verschiedene Haftfestigkeit der Carboxylgruppen.

Auch im Laufe dieser Arbeit sind wir ja wiederholt auf verschiedene Haftfestigkeit der Carboxylgruppen gestoßen, die sicherlich von der Gesamtstruktur des Moleküls abhängig ist, wobei vermutlich die „Phyllo-Konstitution" eine entscheidende Rolle spielt. Leider sind wir noch nicht in der Lage mit Sicherheit beim Chlorophyll selbst und seinen Abkömmlingen hierüber Aufklärung zu erhalten, kommen aber auf Grund der Resultate vorliegender Arbeit zu der Anschauung des primären Vorhandenseins der offensichtlich labilen „Phyllo-Konstitution" im Chlorophyll-Molekül, die

Ta-

Übersicht über die Porphyrine

Name	ungefähre HCl-Zahl	Formel	Darstellung	gibt mit HCOOH
Chloroporphyrin e_6	1	$C_{33}H_{36}O_6N_4$	Trimethylester des Chlorin e mit Eisessig-HJ	Chloroporphyrin e_4
Chloroporphyrin e_5	7	$C_{33}H_{36}O_5N_4$ oder $C_{32}H_{34}O_5N_4$	Chlorin e mit Eisessig-HJ	Rhodoporphyrin
Chloroporphyrin e_4	3	$C_{32}H_{34}O_4N_4$	Chloroporphyrin e_6 mit HCOOH	—
Chloroporphyrin e_3	0,5	$C_{33}H_{36}O_3N_4$	Chlorin e mit HCOOH	beständig

[1]) A. 457, 92 u. 97 (1927).

Digitized by Google

sich leicht stabilisiert zur „Pyrro-Konstitution". Diese Auffassung ist der früher vertretenen[1]) genau entgegengesetzt.

Oben haben wir auf Kohlenoxyd- neben Kohlensäure-Bildung hingewiesen. Hierin könnte man einen Hinweis auf die hypothetische Glyoxylsäure-Seitenkette erblicken, aber Ameisensäure gibt auch bei der Blindwertbestimmung Kohlenoxyd. Indessen wurde in einer Arbeit mit den Herren Dr. Merka und Plötz eindeutig Kohlenoxydbildung bei der Behandlung vieler Porphyrine mit Schwefelsäure festgestellt, Befunde, die demnächst veröffentlicht werden sollen, und die mit der Vorstellung eines Glyoxylsäurerestes in Einklang stehen.

Rhodin g und Phäophorbid b sind den gleichen Abbaumethoden wie oben beschrieben unterworfen worden und haben zu krystallisierten Porphyrinen geführt, über die demnächst berichtet wird.

Schließlich haben wir noch eine tabellarische Übersicht über die Porphyrine des sauren Abbaues zusammengestellt.

Nach der Zusammensetzung sind die hier beschriebenen Porphyrine vielfach isomer mit den aus Phäophorbid a bzw.

belle.

des sauren Abbaus von Chlorin e.

Abbau mit $CH_3OH + KOH$	Ester Schmelzp.	Spektrum (Maxima)	Spektren der Fe-Salze
Rhodoporphyrin und Pyrroporphyrin	255° korr.	633, 583, 548, 509	kein typisches Hämochromogenspektrum
Rhodoporphyrin und Pyrroporphyrin	CH_3OH, HCl 233° korr. CH_2N_2 255° korr.	632, 581, 553, 514	ebenso
Phylloporphyrin und ein neues Porphyrin	252° korr.	633, 585, 552, 508	—
nur Phylloporphyrin	238° korr.	630(603),578, 541, 505	typisches Hämochromogenspektrum

[1]) A. 474, 73 (1929).

Digitized by Google

Phäophytin erhaltenen.[1]) Schon die spektroskopische Untersuchung beweist jedoch, daß hier neue Porphyrine vorliegen und bestätigt wieder die Verschiedenheit von Phäophorbid und Chlorin e, die wir formelmäßig noch nicht ausdrücken wollen. Formal hat Chloroporphyrin e_3 Beziehungen zum Phylloerythrin, das, aus Pyridin–Äther krystallisiert, sein Krystallchloroform[2]) abgibt und Werte für einen Gehalt von 3 Sauerstoffatomen gibt. Schon nach der spektroskopischen Untersuchung, ebenso auf Grund des Abbaus bestehen keine nahen Beziehungen zwischen Chloroporphyrin e_3 und Phylloerythrin.

Versuche.

Kaliumsalz von Chlorin e.

Das Kaliumsalz wurde nach der von Willstätter angegebenen Vorschrift[3]) hergestellt. Zur Analyse gebracht wurde der bei der Darstellung zuerst ausfallende Anteil. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch. Es wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet.

5,173 mg Subst: 10,565 mg CO_2, 2,325 mg H_2O. — 2,315 mg Subst.: 0,147 ccm N (18°, 719 mm). — 5,768 mg Subst.: 1,963 mg K_2SO_4.

$C_{35}H_{39}O_7N_4K_3$	Ber.	C	56,41	H	4,27	N	7,52	K	15,75
$C_{34}H_{33}O_6N_4K_3$	„	„	57,42	„	4,68	„	7,88	„	16,51
$C_{35}H_{33}O_6N_4K_3$	„	„	58,12	„	4,60	„	7,75	„	16,23
$C_{35}H_{37}O_7N_4K_3$	„	„	56,56	„	5,02	„	7,54	„	15,80
$C_{34}H_{31}O_7N_4K_3$	„	„	56,31	„	4,31	„	7,73	„	16,19
$C_{35}H_{31}O_7N_4K_3$	„	„	57,02	„	4,24	„	7,60	„	15,93
$C_{34}H_{31}O_8N_4K_3$	„	„	55,09	„	4,22	„	7,56	„	15,84
$C_{35}H_{33}O_8N_4K_3$	„	„	55,66	„	4,40	„	7,42	„	15,54
	Gef.	„	55,70	„	5,03	„	7,04	„	15,22.

Ester von Chlorin e aus dem Kaliumsalz.

Der nach der Willstätterschen Vorschrift aus dem Chlorin e-Trikaliumsalz durch 24stündiges Verreiben mit Dimethylsulfat erhaltene Ester wurde einerseits mehrmals aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert und hatte dann den Schmelzp. 199°.

[1]) H. Fischer u. Bäumler, A. 474, 68 (1929).
[2]) Vgl. Marchlewski, H. 185, 8 (1929).
[3]) 382, 173 (1911).

Digitized by Google

Nach der Trocknung über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 75° ergab die Analyse:

3,854 mg Subst.: 9,82 mg CO_2, 2,440 mg H_2O. — 2,720 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 726 mm). — 2,945 mg Subst.: 2,300 mg AgJ (korr.).

$C_{37}H_{44}O_6N_4$ (2 OCH_3)	Ber.	C 69,33	H 6,92	N 8,75	OCH_3 9,70
	Gef.	„ 69,49	„ 7,08	„ 9,03	„ 10,32.

Ein anderer Anteil zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther einen Schmelzp. von 217° und ergab mit dem Ester, der nach Treibs und Wiedemann mit Diazomethan hergestellt war, eine Depression von 10°.

Zur Analyse wurde bei 70° im Vakuum getrocknet.

4,877, 4,470 mg Subst.: 12,115, 11,140 mg CO_2, 2,885, 2,590 mg H_2O. — 2,340 mg Subst.: 0,272 ccm N (19°, 723 mm). — 3,845 mg Subst.: 2,880 mg AgJ (korr.).

	$C_{37}H_{46}O_7N_4$ (2 OCH_3)			
Ber.	C 67,85	H 6,47	N 8,56	OCH_3 9,5
Gef.	„ 67,75, 67,97	„ 6,62, 6,48	„ 9,07	„ 9,89.

Ester von Chlorin e mit Diazomethan.

Nach der Vorschrift von Treibs-Wiedemann wurde Chlorin e mit Diazomethan verestert. Das erhaltene Produkt wurde zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, bei 70° im Vakuum getrocknet und zur Analyse gebracht.

4,349 mg Subst.: 11,085 mg CO_2, 2,610 mg H_2O. — 3,998 mg Subst.: 0,296 ccm N (21°, 727 mm). — 3,190 mg Subst.: 3,080 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{46}O_6N_4$(3 OCH_3)	Ber.	C 69,78	H 7,08	N 8,56	OCH_3 14,20
	Gef.	„ 69,51	„ 6,71	„ 8,22	„ 12,80.

Chloroporphyrin e_5 aus Chlorin e.

0,5 g Chlorin e werden in 75 ccm kaltem Eisessig gelöst und mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) versetzt. Dabei schlägt der blaue Farbton nach Grün um. Nun erwärmt man 8 Minuten im Wasserbad auf 50°, wobei die Farbe in ein gelbstichiges Rot übergeht, dann wird abgekühlt und die Lösung in 2 Liter Äther gegossen, die sich in einem Scheidetrichter befinden. Durch Zugabe von viel destilliertem Wasser und 10-proc. Ammoniak wird der Eisessig aus dem Äther herausgewaschen bis zum Neutralpunkt und die wäßrige Schicht abgelassen. Den Äther zieht man mit 15-proc. HCl erschöpfend aus, wobei alles Porphyrin

Digitized by Google

und Chlorin in die Salzsäure geht. Die wäßrige Schicht wird, wenn sich Flocken ausgeschieden haben, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei die Flocken sich lösen, mit 1 Liter Äther überschichtet, mit Salzsäure schwach angesäuert und kräftig durchgeschüttelt. Dabei geht das Porphyrin in den Äther und wird nun mit 15-proc. HCl daraus entfernt. Die vereinigten salzsauren Lösungen werden wieder durch Überschichten mit Äther, Neutralisieren und Durchschütteln ihres Porphyrins beraubt. Die Ätherauszüge trocknet man durch wiederholtes Filtrieren durch trockne Filter und engt auf 50 ccm ein. Das Chloroporphyrin e_5 krystallisiert fast vollständig aus, während das gleichzeitig mit enthaltene Chlorin im Äther gelöst bleibt. Ausbeute: 0,18 g.

Spektrum des Chloroporphyrins e_5 in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{635{,}2—629{,}2}_{632{,}2}$; II. $\underbrace{590{,}4—571{,}9}_{581{,}1}$; III. $\underbrace{561{,}4—545{,}0}_{553{,}2}$;

IV. $\underbrace{524{,}5—503{,}5}_{514{,}0}$; E. Abs. 444,1.

Reihenfolge der Intensität: III, II, IV, I.

Umkrystallisiert wurde das Porphyrin aus Pyridin-Äther, wobei man es in glänzenden Krystallen (vgl. Fig. 1) erhält.

Fig. 1.
Chloroporphyrin e_5.

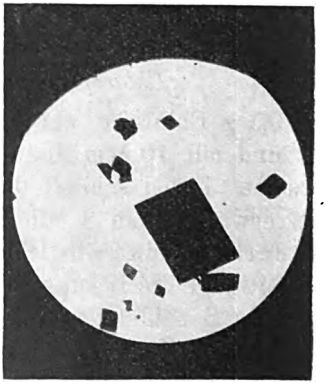


Fig. 2.
Chloroporphyrin e_6-Trimethylester.

Digitized by Google

4,600 mg Subst.: 11,645 mg CO_2, 2,565 mg H_2O. — 4,046 mg Subst.: 0,373 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{32}H_{34}O_5N_4$	Ber.	C 69,28	H 6,18	N 10,11
$C_{33}H_{36}O_5N_4$	Ber.	„ 69,68	„ 6,38	„ 9,86
	Gef.	„ 69,04	„ 6,24	„ 10,31.

Die Substanz war bei 80° im Vakuum zur Analyse getrocknet. Das in Äther zurückbleibende Chlorin hatte in Äther sein erstes Maximum bei 656,6.

Die quantitative Halogenbestimmung gab Spuren unter 1 Proc. Halogen.

Veresterung von Chloroporphyrin e_5 mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff.

0,1 g Porphyrin übergießt man mit 10 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure und läßt über Nacht unter Wasserausschluß stehen. Zur Aufarbeitung gießt man in 200 ccm Chloroform, wäscht mit verdünntem Ammoniak die Salzsäure aus, bis die grüne Chloroformlösung wieder die rote Porphyrinfarbe angenommen hat, entfernt das Ammoniak mit destilliertem Wasser, trocknet die Chloroformlösung durch Filtrieren und engt auf 1 ccm ein. Nun versetzt man mit 6 ccm heißem wasserfreiem Methylalkohol. In einigen Stunden krystallisiert der Ester in herrlichen Nadeln aus.

Zur Analyse wird wiederholt aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert. Das Spektrum des Esters ist identisch mit dem des freien Porphyrins, aber um 1 $\mu\mu$ nach Rot verschoben. Schmelzp. 284° (korr.). Die Methoxyl-Bestimmung ergibt den Eintritt von zwei Methylgruppen.

4,936 mg Subst.: 15,225 mg CO_2, 3,305 mg H_2O. — 3,407 mg Subst.: 0,286 ccm N (16°, 720 mm). — 4,440 mg Subst.: 3,380 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_5N_4$	Ber.	C 70,06	H 6,58	N 9,62	OCH_3 10,65
$C_{35}H_{40}O_5N_4$	Ber.	„ 70,43	„ 6,67	„ 9,39	„ 10,64
	Gef.	„ 69,95	„ 6,23	„ 9,40	„ 10,06.

Die quantitative Halogenbestimmung gab unwägbare Spuren Halogen.

Veresterung von Chloroporphyrin e_5 mit Diazomethan.

0,1 g Porphyrin, in 3 Tropfen Pyridin und 40 ccm Aceton gelöst, werden mit 30 ccm ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Man läßt über Nacht stehen, wobei die Farbe

Digitized by Google

in Grün umschlägt und der Ester auskrystallisiert. Reinigung durch Krystallisation aus Chloroform–Methylalkohol. Die Farbe der Lösungen des Esters in den meisten Solventien ist dichroitisch Grün nach Violett. Die Krystallplättchen sind durchscheinend orange mit blauem Oberflächenglanz, in dickerer Schicht violettschwarz. Schmelzp. (korr.) 272°. Mischschmelzpunkt mit dem Ester aus Chloroporphyrin e_5, durch methylalkoholische Salzsäure gewonnen, zeigt 20° Depression.

Das Spektrum in Pyridin-Äther ist stark verwaschen.

I. $\underbrace{644{,}8-633{,}8}_{639{,}3}$; II. $\underbrace{598{,}1-575{,}4}_{586{,}7}$; III. $\underbrace{560{,}4-544{,}9}_{552{,}6}$;

IV. $\underbrace{520{,}9-503{,}8}_{512{,}3}$; E. Abs. scharf bei 450,8.

Reihenfolge der Intensität: II, IV, III, I.

Zur Analyse wurde getrocknet bei 80° im Vakuum.

4,990 mg Subst.: 12,760 mg CO_2, 2,870 mg H_2O. — 2,706 mg Subst.: 0,226 ccm N (17°, 714 mm). — 3,268 mg Subst.: 2,480 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_5N_4$	Ber.	C	70,06	H	6,58	N	9,62	OCH_3	10,65
$C_{35}H_{40}O_5N_4$	Ber.	„	70,43	„	6,67	„	9,39	„	10,64
	Gef.	„	69,74	„	6,43	„	9,24	„	10,03.

Umesterung des mit Diazomethan erhaltenen Esters mit methyl-alkoholischer Salzsäure.

50 mg des Esters übergießt man mit 5 ccm gesättigter methyl-alkoholischer Salzsäure, läßt kalt über Nacht einwirken. Die Aufarbeitung geschieht über Chloroform wie üblich. Aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert der nun erhaltene Ester in kleinen Blättchen und ist nach zweimaliger Umkrystallisation analysenrein. Schmelzp. 284° (korr.). Das Spektrum und die Lösungsfarben sind dieselben wie bei dem mit methylalkoholischer Salzsäure aus Chloroporphyrin e_5 erhaltenen Ester.

4,943 mg Subst.: 12,670 mg CO_2, 2,943 mg H_2O. — 3,197 mg Subst.: 0,267 ccm N (19°, 725 mm). — 5,013 mg Subst.: 3,830 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_5N_4$	Ber.	C	70,06	H	6,58	N	9,62	OCH_3	10,65
$C_{35}H_{40}O_5N_4$	Ber.	„	70,43	„	6,67	„	9,39	„	10,64
	Gef.	„	69,91	„	6,57	„	9,31	„	10,07.

Digitized by Google

Versuch der Umesterung des mit methylalkoholischer Salzsäure erhaltenen Esters mit Diazomethan.

80 mg Ester wurden in Pyridin–Aceton aufgeschlämmt und mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen und das erhaltene Produkt durch Krystallisation aus Chloroform–Methylalkohol gereinigt. Spektrum, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial, der keine Depression gab, weisen darauf hin, daß kein weiterer Eintritt von Methyl erfolgt ist.

Äthylester von Chloroporphyrin e_5.

Um zu versuchen, ob eventuell Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, wurden 0,1 g Chloroporphyrin e_5 in 15 ccm absoluten äthylalkoholischem Chlorwasserstoff gelöst und unter Eiskühlung mehrere Stunden trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde in Chloroform gegossen, Alkohol, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff mit Wasser und verdünntem Ammoniak herausgewaschen, die Chloroformlösung getrocknet und eingeengt. Durch Zusatz der 6 fachen Menge Äthylalkohol wurde ein krystallisiertes Produkt erhalten, das durch die Analyse als Äthylester des Chloroporphyrin e_5 identifiziert wurde. Zur Analyse wurde mehrmals aus Chloroform-Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Krystalle sind klein, fast schwarz und weniger gut ausgebildet wie die des Methylesters. Das Spektrum ist gleich dem des freien Porphyrins. Die Analysensubstanz wurde bei 75° im Vakuum getrocknet.

2,916 mg Subst.: 7,560 mg CO_2, 1,820 mg H_2O. — 2,776 mg Subst.: 0,227 ccm N (20°, 719 mm). — 3,082 mg Subst.: 2,000 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}O_5N_4(2\,OC_2H_5)$	Ber.	C 70,77	H 6,93	N 9,18	OC_2H_5 14,7
$C_{37}H_{44}O_5N_4$	Ber.	„ 71,11	„ 7,10	„ 8,97	„ 14,4
	Gef.	„ 70,71	„ 6,98	„ 9,01	„ 12,45.

Eisensalz von Chloroporphyrin e_5.

50 mg des Porphyrins, gelöst in 5 ccm Eisessig unter Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure, werden mit einer filtrierten Lösung von frisch bereitetem Ferroacetat und etwas Natriumchlorid in Eisessig zum Sieden erhitzt, bis das Komplexsalzspektrum rein aufgetreten ist. Beim Erkalten krystallisiert das Eisensalz in rautenförmigen Blättchen aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus reinem Eisessig um.

Für die Analyse wurde bei 80° im Vakuum getrocknet.

3,700 mg Subst.: 8,025 mg CO_2, 1,650 mg H_2O, 0,450 mg Fe_2O_3. — 3,042 mg Subst.: 0,228 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{32}H_{32}O_5N_4FeCl$	Ber.	C 59,66	H 5,01	N 8,70	Fe 8,67
$C_{33}H_{34}O_5N_4FeCl$	Ber.	„ 60,22	„ 5,21	„ 8,54	„ 8,49
	Gef.	„ 59,15	„ 4,99	„ 8,35	„ 8,51.

Digitized by Google

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{577{,}7—566{,}8}_{572{,}2}$; II. $\underbrace{539{,}4—525{,}4}_{532{,}4}$; E. Abs. 431,2.

Reihenfolge der Intensität: I (II).

Hydrazin bewirkt kein besonderes Hämochromogenspektrum.

Abbau von Chloroporphyrin e_5 zu Rhodoporphyrin.

0,1 g Porphyrin werden im Silbereinsatz eines Bombenrohrs in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 6 ccm 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge und etwas Magnesiumoxyd versetzt. Man erhitzt 5 Stunden auf 155°; nach dem Abkühlen wird in der Silberhülse mit Wasser verdünnt, in ein Becherglas gefüllt und mit Essigsäure gerade angesäuert, wobei das Magnesium-Komplexsalz des Rhodoporphyrins ausfällt. Dieses filtriert man ab und löst auf dem Filter mit 25-proc. äthergesättigter Salzsäure. Mit Wasser in den Äther getrieben und eingeengt, krystallisiert das freie Porphyrin in prächtigen Nadelbüscheln. Ausbeute annähernd quantitativ. Zur Identifizierung wurde mit methylalkoholischer Salzsäure der Ester dargestellt. Schmelzp. 257° (korr.). Mischschmelzpunkt ebenso.

Das Spektrum zeigt bei der Übereinanderprojektion mit Rhodoporphyrin völlige Identität.

3,762 mg Subst.: 0,328 ccm N (19°, 725 mm). — 3,630 mg Subst.: 2,850 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_4N_4$	Ber.	N 9,89	OCH_3	10,94
	Gef.	„ 9,72	„	10,37.

Resorcinschmelze des Chloroporphyrin e_5-Eisensalzes.

30 mg Eisensalz, zusammen mit 250 mg reinem Resorcin pulverisiert und innig vermischt, werden $1^1/_2$ Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten schließt man das Eisenkomplexsalz mit Schwefelsäure auf, verdünnt vorsichtig mit Wasser und neutralisiert unter Äther mit Ammoniak.

Das Spektrum zeigt reines *Pyrroporphyrin.* Beim Einengen des Äthers krystallisiert das freie Pyrroporphyrin in feinen Nädelchen aus.

Digitized by Google

Chloroporphyrin e_6 aus dem über das Kaliumsalz mit Dimethylsulfat hergestellten Ester von Chlorin e.

Der Abbau erfolgt ganz analog dem des freien Chlorin e, nur empfiehlt es sich die Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig bei 50° auf 15 Minuten auszudehnen, da der Ester etwas beständiger zu sein scheint. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure fraktioniert, dabei geht ein Porphyrin in die Fraktionen von 0,5—2 Proc. HCl. In die 3-proc. Salzsäure geht auch schon Neben-Chlorin mit. Die höheren Fraktionen enthalten das Neben-Chlorin, das bei der Porphyrinbildung vielleicht als Zwischenprodukt auftritt. Die verschiedenen Fraktionen werden in Äther getrieben und eingeengt. Das Chloroporphyrin e_6 krystallisiert in glitzernden Krystallen aus, während das Chlorin bis jetzt nicht krystallisierte. Der aus der 3-proc. Salzsäure gewonnene Ätherauszug wird zur Trockene abgedampft und das Neben-Chlorin mit Alkohol herausgelöst, wobei das Chloroporphyrin e_6 zurückbleibt.

Spektrum des Chloroporphyrin e_6 in Pyridin-Äther:
I. 635,3—629,6; 632,4 II. 592,2—573,4; 582,8 III. 549,6—537,6; 543,6
IV. 520,7—496,3; 508,5 E. Abs. scharf bei 440,5.
Intensitäten: IV, II, III, I.

Zur Analyse wurde aus Pyridin-Äther umkrystallisiert und bei 75° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

4,275 mg Subst.: 10,640 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 2,760 mg Subst.: 0,234 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{33}H_{36}O_6N_4$	Ber.	C 67,77	H 6,21	N 9,58
	Gef.	„ 67,88	„ 6,52	„ 9,43.

Die quantitative Halogenbestimmung beim Chloroporphyrin e_6 ergab den Wert Null.

Spektrum des Nebenchlorins in Pyridin-Äther (die olivgrüne Lösung fluoresziert rot):
I. 675,0—640,8; 657,8 II. 624,3; III. 609,1—592,3; 600,7 IV. 577,0;
V. 561,8—549,3; 555,5 VI. 530,3—520,8; 525,5 VII. 509,0—483,1; 496,5 E. Abs. scharf bei 637,6.
Intensitäten: I, VII, III, V, VI, II, IV.

Digitized by Google

Veresterung von Chloroporphyrin e_6 mit methylalkoholischer Salzsäure.

0,1 g Porphyrin werden mit 10 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschieht wie beim Ester des Chloroporphyrin e_5 beschrieben. Der Ester krystallisiert in schönen rhombischen Plättchen, vgl. Fig. 2, aus Chloroform-Methylalkohol. Schmelzp. 255° (korr.).

Das Spektrum ist identisch mit dem des freien Porphyrins, nur der dritte Streifen zeigt eine schwache Vorbeschattung.

4,247 mg Subst.: 10,680 mg CO_2, 2,555 mg H_2O. — 4,685 mg Subst.: 11,855 mg CO_2, 2,775 mg H_2O. — 2,334 mg Subst.: 0,196 ccm N (18°, 721 mm). — 4,830 mg Subst.: 4,950 mg AgJ (korr.).

	$C_{36}H_{42}O_6N_4$			
Ber.	C 68,96	H 6,76	N 8,94	$3OCH_3$ 14,85
Gef.	„ 68,58, 69,01	„ 6,73, 6,63	„ 9,35	„ 13,54.

Die quantitative Halogenbestimmung ergab unwägbare Spuren Halogen.

Veresterung von Chloroporphyrin e_6 mit Diazomethan.

Unter Anwendung der beim Chloroporphyrin e_5 angegebenen Vorschrift erhält man hier einen Ester, der weder im Spektrum, noch in den Lösungsfarben von dem mit methylalkoholischer Salzsäure erhaltenen Ester des Chloroporphyrin e_6 verschieden ist. Der Ester läßt sich in schönen Krystallen aus Chloroform–Methylalkohol erhalten und hat den Schmelzp. 255°. Mischschmelzpunkt mit dem durch methylalkoholische Salzsäure dargestellten Ester gibt keine Depression.

1,475 mg Subst.: 1,730 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}O_6N_4$ Ber. $3OCH_3$ 14,85 Gef. $3OCH_3$ 15,50.

Eisensalz von Chloroporphyrin e_6.

Die Darstellung des Eisensalzes geschieht wie beim Chloroporphyrin e_5 beschrieben. Die Krystallisation erfolgt jedoch nicht sofort nach der Zugabe und dem Aufkochen mit Ferroacetat, sondern erst nach 12 Stunden in feinen verfilzten Nädelchen. Aus Eisessig umkrystallisiert erhält

Digitized by Google

man das Hämin in typischen Wetzsteinen, die häufig kreuzförmig verwachsen sind. Es wurde mit Äther ausgewaschen und bei 95° im Vakuum über KOH und Phosphorpentoxyd getrocknet.

1,675 mg Subst.: 0,129 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{33}H_{32}O_6N_4FeCl$ Ber. N 8,34 Gef. N 8,52.

Spektrum in Pyridin-Äther:

Sehr verwaschen: I. 586,8 . . . $\underbrace{580{,}6—568{,}5}_{574{,}5}$ . . . 556,7;

II. $\underbrace{535{,}8—519{,}8}_{527{,}8}$; E. Abs. scharf bei 445,0.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Hydrazin bildet kein besonderes Hämochromogenspektrum.

Abbau des mit Diazomethan hergestellten Esters von Chlorin e mit Jodwasserstoff–Eisessig.

Auch hier bei dem nach Treibs-Wiedemann hergestellten Ester (der Ester gibt mit dem nach Willstätter über das Kaliumsalz mit Dimethylsulfat hergestellten Ester eine Depression von 10°) kann der Abbau analog dem des freien Chlorin e gehandhabt werden. Erwärmt man nur 8 Minuten, so erhält man eine beträchtliche Menge des Neben-Chlorins, das spektroskopisch identisch ist mit dem bei der Darstellung des Chlorophorphyrin e_6 beschriebenen. Läßt man aber 15 Minuten den Jodwasserstoff–Eisessig bei 50° einwirken, so ist fast nur Porphyrin isolierbar. Auch hier entsteht Chloroporphyrin e_6, das aus den eingeengten Ätherlösungen in glitzernder Krystallisation ausgeschieden wird.

Werden die ätherischen Lösungen des Nebenchlorins eingedampft, so erhält man dieses in der Form eines dunkelgrünen Lackes, der in Eisessig mit blauer Farbe leicht löslich ist und, abermals dem Jodwasserstoff-Abbau unterworfen, eine neue Ausbeute an Chloroporphyrin e_6 ergibt.

Versuche zur Darstellung von Phylloporphyrin aus den Chloroporphyrinen e_5 und e_6 und ihren Estern.

1. 100 mg Chloroporphyrin e_5 werden mit 2 ccm Pyridin in einer Silberhülse in Lösung gebracht und unter Zusatz

Digitized by Google

von 4 ccm methylalkoholischer Kalilauge 7 Stunden im Bombenrohr auf 150—155° gehalten. Zur Aufarbeitung gießt man in 15-proc. Salzsäure, läßt mehrere Stunden stehen und filtriert von etwa ausgeschiedenen Flocken ab. Durch Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak treibt man in Äther und fraktioniert mit Salzsäure. Es wurde erhalten *Pyrroporphyrin* in Spuren, sonst reines *Rhodoporphyrin.*

2. 20 mg Chloroporphyrin e_6 mit 1 ccm Pyridin und 2 ccm 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge 6 Stunden bei 145—150° im Bombenrohr behandelt. Auch hier zeigt die spektroskopische Untersuchung nur *Rhodoporphyrin.*

3. 50 mg des mit methylalkoholischer Salzsäure erhaltenen Esters des Chloroporphyrin e_5 mit 1 ccm Pyridin und 2 ccm methylalkoholischem Kali 6 Stunden auf 150° erhitzt, ergibt in der Hauptmenge *Rhodoporphyrin*; *Pyrro-* und *Phyllo*porphyrin spektroskopisch nachweisbar.

4. 50 mg des mit Diazomethan dargestellten Esters von Chloroporphyrin e_5 ergeben dasselbe Resultat wie unter 3., Phylloporphyrin gerade noch spektroskopisch nachweisbar.

5. 20 mg des Esters von Chloroporphyrin e_6 lassen unter denselben Bedingungen in der Hauptsache *Rhodoporphyrin* entstehen, das wie bei den anderen Versuchen schön krystallisiert, etwas *Pyrro-* und nur verschwindend wenig *Phylloporphyrin.*

6. 50 mg Chloroporphyrin e_5 wurden mit etwas Pyridin und 3 ccm *konz.* Natriumäthylat 7 Stunden bei 150° im Silbereinsatz eines Bombenrohrs behandelt. Die Aufarbeitung ergab aus der $^1/_2$-proc. HCl sehr wenig *Rhodoporphyrin,* dem eventuell Spuren Phylloporphyrin beigemengt waren. Sonst entstand nur Rhodoporphyrin. Auch die auftretenden, gesondert untersuchten Flocken enthielten nur Rhodoporphyrin.

7. Ein analoger Versuch mit 5-proc. Kaliumäthylat ergab aus der $^1/_2$-proc. HCl gerade noch wahrnehmbar Phylloporphyrin und Pyrroporphyrin. Die Hauptmenge war auch hier *Rhodoporphyrin.*

Oxydation von Rhodoporphyrin mit Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd.

0,5 g Rhodoporphyrin werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit 25 ccm 3-proc.

Digitized by Google

Wasserstoffsuperoxyd versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Dann verdünnt man vorsichtig mit Wasser, bringt in Äther und fraktioniert mit Salzsäure. Die niederen Fraktionen ergeben unverändertes Rhodoporphyrin. In die 15—17-proc. HCl gehen Anteile eines Körpers, der ein rhodinähnliches Spektrum zeigt. Die Hauptmenge davon geht in die 20-proc. Salzsäure und wird daraus wieder in Äther getrieben. Die Farbe des Äthers ist violett. Beim Einengen des Äthers erhält man den Körper in Nadeln und Nadelbüscheln krystallisiert. Die Ausbeute ist außerordentlich gering, so daß noch keine Analyse ausgeführt wurde.

Spektrum des krystallisierten, mit Äther gewaschenen Oxydationsproduktes in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{659{,}2—643{,}9}_{651{,}5}$ ...; II. ... $\underbrace{640{,}0—633{,}9}_{636{,}9}$; III. ... $\underbrace{595{,}5—586{,}2}_{590{,}8}$;

IV. $\underbrace{582{,}3—578{,}2}_{580{,}2}$; V. $\underbrace{560{,}3—549{,}3}_{554{,}8}$ ...; VI. ... $\underbrace{542{,}5—535{,}5}_{539{,}0}$

VII. $\underbrace{511{,}3—496{,}2}_{503{,}7}$; E.-Abs. scharf bei 439,3.

Intensitäten: I, VII, V, II, VI, III, IV.

Resorcinschmelze des Chloroporphyrin e_6–Eisensalzes.

20 mg Eisensalz mit 200 mg Resorcin $1^1/_2$ Stunden auf 200° erhitzt und mit Schwefelsäure aufgearbeitet, wie bei Chloroporphyrin e_5 angegeben, führen in der Hauptmenge zu *Rhodoporphyrin*, daneben wenig *Pyrroporphyrin*. Phylloporphyrin ist nur spektroskopisch wahrnehmbar.

Abbau von Chlorin e mit Ameisensäure–Jodwasserstoff.

Die Reaktionsdauer bei 50° ist etwas länger als bei dem Abbau des Chlorin e mit Eisessig–Jodwasserstoff. Es resultieren dabei dasselbe Neben-chlorin und ebenfalls *Chloroporphyrin e_5*.

Rhodin aus Chloroporphyrin e_6–Eisensalz mit Amylalkoholat.

0,1 g Eisensalz wurde mit 20 ccm Amylalkohol und 1 g Natrium 30 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei eine rein grüne Lösung entsteht. Dann wurde mit Sprit und 8 ccm konz. Salzsäure neutralisiert und schwach angesäuert. Es entstand dabei ein stark fluorescierendes Perhydroprodukt. Dieses 1 Stunde mit 1 g Ferrichlorid in Sprit auf 50° erwärmt und kalt über Nacht stehen gelassen, ergab bei der Aufarbeitung über Äther zwei verschiedene Produkte. Bei der Fraktionierung mit Salzsäure ging der Hauptteil in 6-proc., ein spektro-

Digitized by Google

skopisch verschiedener Teil in die 10—12-proc. Salzsäure. Dem Spektraltypus nach sind beide Körper Rhodine.

Spektrum des Rhodins aus der 6-proc. HCl in Äther:

I. 656,2—634,7 (645,5) ... 629,6; II. 624,2—620,2 (622,2); III. 612,4;
IV. 590,3—572,0 (581,2) ...; V. ... 569,2—565,9 (567,6); VI. 549,0—537,2 (543,1);
VII. 525,4; VIII. 516,5—479,6 (493,1); E.-Abs. 441,4.

Chloroporphyrin e_3 aus Chlorin e.

1 g Chlorin e wird im Halbliterkolben mit 350 ccm Ameisensäure 24 Stunden auf dem Sandbad im Sieden gehalten. Die Farbe der anfangs blaugrünen Lösung schlägt dabei in Braunrot um. Nach dieser Zeit kühlt man ab und bringt in 3 Liter Äther, die sich in einem 5-Liter-Scheidetrichter befinden. Nun wäscht man mit Wasser und verdünntem Ammoniak die Ameisensäure aus dem Äther und fraktioniert die erhaltene rote Ätherlösung mit Salzsäure. Die 0,5-proc. HCl nimmt die Hauptmenge des Porphyrins auf. Der Farbstoff wird aus dieser wieder in Äther getrieben und zeigt ein Spektrum, das dem des Phylloporphyrins sehr ähnlich ist.

Zur Analyse wurde das aus dem Äther auskrystallisierte Produkt verwendet, und bei 80° im Vakuum getrocknet.

4,935 mg Subst.: 13,365 mg CO_2, 2,960 mg H_2O. — 2,239 mg Subst.: 0,221 ccm N (16°, 718 mm).

$C_{33}H_{36}O_3N_4$	Ber.	C 73,86	H 6,76	N 10,45
	Gef.	„ 73,86	„ 6,71	„ 11,01.

5,775 mg Subst.: 15,620 mg CO_2, 3,400 mg H_2O. — 3,180 mg Subst.: 0,304 ccm N (18°, 719 mm).

Gef. C 73,77 H 6,59 N 10,61.

Für die zweite Analyse war aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert worden. Aus diesen Lösungsmitteln erhält man das freie Porphyrin in glänzenden, wetzsteinförmigen Krystallen.

Die quantitative Halogenbestimmung ergab unwägbare Spuren Halogen.

Digitized by Google

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{632{,}3—628{,}2}_{630{,}2}$; II. 603,4; III. $\underbrace{594{,}1—572{,}9}_{\text{g. M. } 578{,}1}$; IV. $\underbrace{550{,}9—531{,}8}_{541{,}3}$;
V. $\underbrace{522{,}4—487{,}9}_{505{,}1}$; E.-Abs. 442,5.

Reihenfolge der Intensität: V, III, IV, I, II.

Chloroporphyrin e_3 ist gegen kochende Ameisensäure (16 Stunden) beständig.

Von Chloroporphyrin e_3 wurde in dankenswerter Weise von Herrn Paul Rothemund die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff ausgeführt.

Einwage: 0,0416 g ergeben bei 20° und 719 mm — 16 mm = 703 mm 5,6 ccm Methan. Blindwert beträgt Null.

Dies entspricht einem Wert von 2,8 aktiven H-Atomen.

Veresterung von Chloroporphyrin e_3 mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff.

0,5 g Porphyrin wurden wie üblich mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure verestert. Die Krystallisation geschah aus Chloroform-Methylalkohol. Nach einigen Stunden krystallisiert der Ester in Nadelbüscheln aus. Schmelzpunkt (korr.) 238°; Mischschmelzpunkt mit Phylloporphyrin vom Schmelzp. 232° ergibt Depression auf 229°. Das Spektrum ist gleich dem des freien Porphyrins.

4,500, 5,385 mg Subst.: 12,315, 14,775 mg CO_2, 2,625, 3,320 mg H_2O. — 2,816, 3,268 mg Subst.: 0,260 (16°, 728 mm), 0,319 (19°, 714 mm) ccm N_2. — 3,442 mg Subst.: 1,660 mg (korr.) AgJ.

	$C_{34}H_{38}N_4O_3$			
Ber.	C 74,14	H 6,95	N 10,14	OCH_3 5,63
Gef.	„ 74,64, 74,83	„ 6,53, 6,90	„ 10,44, 10,72	„ 6,37.

Die quantitative Halogenbestimmung ergab unwägbare Spuren Halogen.

Die Aschebestimmung hat stets den Wert Null ergeben.

Darstellung des Esters von Chloroporphyrin e_3 mit Diazomethan.

0,3 g Chloroporphyrin e_3 werden mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich der Ester, der in Lösung geht. Nach 5stündigem Stehen ist der Ester auskrystallisiert.

Digitized by Google

Er wird abgesaugt und zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält ihn in kleinen dicken abgerundeten Plättchen. Um gut ausgebildete Krystalle zu bekommen, muß man die Lösung nach Zusatz des Methylalkohols im Wasserbad langsam abkühlen lassen. Schmelzpunkt 232° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem Ester, der aus Chloroporphyrin e_3 mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff gewonnen war (Schmelzp. 237°), lag bei 234°.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 75° getrocknet.

4,752, 4,470, 5,225 mg Subst.: 13,145, 13,105, 14,370 mg CO_2, 3,040, 2,895, 3,110 mg H_2O. — 3,160, 3,020 mg Subst.: 0,315 (19°, 712 mm), 0,290 (20°, 722 mm) ccm N_2. — 4,748 mg Subst.: 2,400 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}N_4O_3$ (1 OCH_3)	Ber.	C 74,14	H 6,95	N 10,14	OCH_3 5,63.
$C_{32}H_{36}O_2N_4$					
Ber.	C 75,55	H 7,14	N 11,03	OCH_3 6,12
Gef.	„ 75,47, 75,40	„ 7,15, 6,83	„ 10,92	„ 6,68
Gef.	„ 75,01	„ 6,66	„ 10,63	

Die Aschebestimmung ergab stets den Wert Null.

Äthylester von Chloroporphyrin e_3.

In Analogie zu dem Versuch der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloroporphyrin e_5 in absolut äthylalkoholischem Chlorwasserstoff wurde hier unter Benützung derselben Mengenverhältnisse die gleiche Reaktion versucht. Auch hier ließ sich ein krystallisiertes Produkt fassen, die Analyse zeigt keinen Eintritt von Schwefel. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um den Äthylester des Chloroporphyrin e_3. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Chloroform–Äthylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 75° getrocknet.

4,487 mg Subst.: 12,325 mg CO_2, 2,826 mg H_2O. — 3,578 mg Subst.: 0,344 ccm N (18°, 719 mm). — 4,882 mg Subst.: 2,140 mg (korr.) AgJ.

$C_{35}H_{40}N_4O_3$ (1 OC_2H_5)	Ber.	C 74,43	H 7,14	N 9,92	OCH_3 7,97
$C_{33}H_{38}O_2N_4$	„	„ 75,82	„ 7,33	„ 10,73	„ —
	Gef.	„ 74,92	„ 7,04	„ 10,67	„ 8,41.

Eisensalz von Chloroporphyrin e_3. 0,1 g Porphyrin e_3 wurden in 10 ccm Eisessig aufgekocht und mit der frisch bereiteten, kochend filtrierten Lösung von Natriumchlorid und Ferroacetat in Eisessig versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Eisensalz in kleinen Krystallen aus. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig, in dem es auch in der Hitze sehr schwer löslich ist, erhält man das Hämin in prismatischen

Digitized by Google

Stäbchen. Die Farbe der Lösung und des krystallisierten Produktes ist braun.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum getrocknet.

3,460 mg Subst.: 7,990 mg CO_2, 1,750 mg H_2O, 0,460 mg Fe_2O_3. — 2,607 mg Subst.: 0,207 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{33}H_{34}O_3N_4FeCl$	Ber.	C 63,30	H 5,48	N 8,96	Fe 8,93
	Gef.	„ 62,98	„ 5,66	„ 8,99	„ 9,30.

Hämochromogen-Spektrum:

I. $\underbrace{563{,}1—544{,}0}_{553{,}5}$; II. $\underbrace{535{,}2—507{,}6}_{521{,}4}$; III. $\underbrace{495{,}8—472{,}2}_{484{,}0}$;

E.-Abs. 449,0.

Reihenfolge der Intensität: I, II, III.

Kupfersalz von Chloroporphyrin e_3. 0,1 g des Porphyrins werden in Eisessig aufgekocht und mit der heißen filtrierten Lösung von Cupriacetat in Eisessig versetzt. Man kocht noch eine Minute und läßt dann auskrystallisieren. Die Komplexsalzbildung tritt auch hier glatt ein; das krystallisierte Kupfersalz ist von hellroter Farbe. Man krystallisiert um, entweder aus Eisessig allein oder besser aus Pyridin-Eisessig im Verhältnis 1 : 1. Zur Analyse wurde aus Pyridin-Eisessig umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 80° getrocknet.

3,968 mg Subst.: 9,770 mg CO_2, 2,140 mg H_2O, 0,540 mg CuO. — 3,452 mg Subst.: 0,305 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{33}H_{34}O_3N_4Cu$	Ber.	C 66,24	H 5,73	N 9,37	Cu 10,63
	Gef.	„ 67,15	„ 6,04	„ 9,96	„ 10,87.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{583{,}3—559{,}0}_{571{,}1}$; II. $\underbrace{543{,}4—520{,}5}_{531{,}9}$; E.-Abs. 424,4.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Die quantitative Halogenbestimmung ergab den Wert Null.

Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig auf Chloroporphyrin e_3.

0,1 g Porphyrin wurden mit 15 ccm Eisessig und 3 ccm Jodwasserstoff 8 Minuten im siedenden Wasserbad behandelt. Über Äther aufgearbeitet ergab sich bei der Fraktionierung, daß das Porphyrin nicht in einen Pyrro-Typ übergegangen ist, sondern der Farbstoff total zerstört wurde.

Überführung von Chloroporphyrin e_3 in Phylloporphyrin.

10 mg Porphyrin in einer Silberhülse mit 0,6 ccm Pyridin und 1 ccm 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge versetzt,

Digitized by Google

wurden in einem Bombenrohr $2^1/_2$ Stunden auf 190—200° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab reines Phylloporphyrin frei von Ausgangsmaterial und von Pyrroporphyrin. Beim Einengen der erhaltenen ätherischen Lösung krystallisierte das freie Phylloporphyrin aus. In der Mutterlauge war spektroskopisch Pyrroporphyrin nachweisbar. Das abgesaugte, schön krystallisierte Porphyrin wurde dann mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff verestert. Schmelzpunkt (korr.) 227°; Mischschmelzpunkt mit Phyllo-Ester ergab keine Depression.

Abbau von Chloroporphyrin e_3 mit Eisessig.

0,1 g Chloroporphyrin e_3 werden mit 150 ccm Eisessig 24 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Hierbei scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der in Pyridin schwer löslich ist und kein Porphyrinspektrum mehr zeigt. Zur Aufarbeitung filtriert man die Eisessiglösung in 1 Liter Äther, gibt 1 Liter destilliertes Wasser zu und neutralisiert mit verdünntem Ammoniak. Der mit destilliertem Wasser nochmals ausgewaschene Äther wird mit Salzsäure fraktioniert. Dabei ergibt sich, daß alles Porphyrin schon in die $^1/_2$-proc. Salzsäure geht. Die Ausbeute ist höchstens 10 Proc. der Theorie. Spektroskopisch wurde erkannt, daß es sich um reines Phylloporphyrin handelt.

Sulfonierung von Chloroporphyrin e_3.

Nach der von Wiedemann[1]) angegebenen Vorschrift wurde das Chloroporphyrin e_3, wie dort das Phylloporphyrin, mit 20-proc. Oleum in der Kälte 10 Minuten behandelt, auf Eis gegossen und sofort mit Äther aufgenommen. Die Farbe der schwefelsauren Lösung, die sich unter dem Äther ansammelte, war dichroitisch von Grün nach Violett. Der Äther enthielt jedoch keine Sulfosäure sondern freies Phylloporphyrin, das sich durch 1-proc. HCl ausziehen ließ. Die „Sulfosäure" lag offensichtlich in der hydrolytisch gespaltenen Form vor und war deshalb wasserlöslich. Die Isolierung ist bis jetzt nicht gelungen.

Abbau des mit Diazomethan hergestellten Esters von Chlorin e mit Ameisensäure.

0,5 g Ester mit 200 ccm Ameisensäure 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, ergaben bei der Aufarbeitung die, wie

[1]) Dissertation Technische Hochschule München, 1929.

Digitized by Google

beim Ameisensäureabbau des freien Chlorin e beschrieben, durchgeführt wurde, fast reines Chloroporphyrin e_6. Die Ausbeute betrug 150 mg. 0,1 g davon wurde mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff verestert. Die Ester-Ausbeute ist schlecht, die Krystallisation erfolgte in groben Aggregaten. Diese nochmals umkrystallisiert, ergeben reinen Chloroporphyrin e_6-Ester vom Schmelzp. (korr.) 254°. Mischschmelzpunkt mit Chloroporphyrin e_6-Ester (durch Jodwasserstoff-Abbau erhalten) ergab keine Depression. Die Mutterlauge des Esters läßt nach zweitägigem Stehen eine zweite Krystallisation ausscheiden, die jedoch das Spektrum des Chloroporphyrin e_5 zeigt.

Einwirkung von kochendem Eisessig auf Chlorin e.

0,1 g Chlorin e werden in 150 ccm Eisessig 24 Stunden gekocht. Bei der Aufarbeitung über Äther ergab sich Porphyrin nur in der $^1/_2$-proc., spurenweise in der 1-proc. Salzsäure. Bei anderer Konzentration konnte die erhaltene Porphyrinausbeute nicht erhöht werden; so ergibt z. B. ein Ansatz von 0,5 g Chlorin e in 150 ccm Eisessig die Ausscheidung eines schwarzen amorphen Körpers, der in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist. Das erwähnte Porphyrin zeigt das Spektrum des *Phylloporphyrins*. In die höheren Salzsäuren geht ein Chlorin, das vom Ausgangsmaterial verschieden ist. Die Hauptmenge wurde aus der 6—7-proc. Salzsäure isoliert.

Das Spektrum dieses neuen Chlorins ist folgendes:

I. $\underbrace{678{,}0—635{,}7}_{636{,}8}$ ... 626,4; II. $\underbrace{612{,}4—589{,}4}_{600{,}4}$; III. $\underbrace{559{,}6—548{,}1}_{553{,}8}$;
IV. $\underbrace{533{,}8—523{,}6}_{528{,}2}$; V. $\underbrace{516{,}6—479{,}4}_{498{,}0}$; E.-Abs. 446,4.

Reihenfolge der Intensität: I, V, II, IV, III.

Das Porphyrin wurde verestert und mit Phyllo-ester anderer Darstellung der Mischschmelzpunkt genommen. Dieser ergab keine Depression.

Digitized by Google

Abbau von Chlorin e mit Propionsäure.

0,1 g Chlorin e wird mit 80 ccm Propionsäure 18 Stunden auf dem Sandbad gekocht. Hierbei scheidet sich eine braune Masse aus, die in Pyridin löslich ist und einen Streifen im äußersten Rot besitzt. Die Aufarbeitung geschah genau wie beim Ameisensäure-Abbau des Chlorin e beschrieben. Aus der $^1/_2$-proc. HCl ließ sich ein neues Porphyrin isolieren, das aus Pyridin–Äther in büschelförmigen Nadeln krystallisiert. Sein Spektrum ist ähnlich dem des Phylloporphyrins, jedoch sind die Streifen von beiden Enden des Spektrums her gegen Gelb zusammengedrängt.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 634,8—626,0 (630,4) . . . 617,3; II. (Schatten) 606,3—601,1 (603,7) . . .;

III. . . . 597,8 . . . 590,9—571,1 (581,0) . . . 564,0; IV. 547,6—529,5 (538,5);

V. 523,5—484,0 (503,7); E.-Abs. 440,7.

Reihenfolge der Intensität: V, III, IV, I (II).

Die 1-proc. HCl enthält dasselbe Porphyrin mit Spuren eines Chlorins gemischt. In der 4-proc. HCl ist ein Gemisch von Chlorin und Porphyrin, während die 10-proc. ein Chlorin rein enthält.

Spektrum des Chlorins aus der 10-proc. HCl in Äther:

I. 678,1—636,3; (657,2) II. 612,0—595,7 (603,8) . . . 587,7; III. 580,3 - 574,7; (577,5)

IV. 559,9—547,8; (553,8) V. 533,6 . . . 517,6—480,6; (499,2) E.-Abs. 447,5.

Reihenfolge der Intensität: I, V, II, IV, III.

Abbau von Chlorin e mit Buttersäure.

0,1 g Chlorin e wird mit 80 ccm Buttersäure 18 Stunden am Sandbad gekocht. Auch hier scheidet sich ein brauner Körper aus, der, in Pyridin gelöst, ebenfalls einen Streifen im äußersten Rot zeigt. Der Abbau ergab gegenüber dem Propionsäure-Abbau nichts Neues. Es wurde dasselbe neue phylloporphyrinähnliche Porphyrin aus der $^1/_2$-proc. Salzsäure und das Chlorin aus der 10-proc. Salzsäure gewonnen.

Digitized by Google

Ameisensäure-Abbau von Chloroporphyrin e_5.

0,1 g Chloroporphyrin e_5 werden in 50 ccm Ameisensäure gelöst und 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs rot-blaue Lösung ist inzwischen grün geworden. Man arbeitet auf, wie beim Ameisensäure-Abbau von Chlorin e beschrieben, und erhält bei der Fraktionierung der ätherischen Lösung aus der 0,5-proc. Salzsäure eine geringe Menge Porphyrin, das das Spektrum des Chloroporphyrin e_4 zeigt, aus der 4-proc. Salzsäure die Hauptmenge als *Rhodoporphyrin.* Das gewonnene Rhodoporphyrin wurde zwecks Identifizierung verestert und der Mischschmelzpunkt mit anderweitig gewonnenem Rhodoporphyrin genommen. Schmelzpunkt des Rhodoporphyrins aus Chloroporphyrin e_5 = 264° (korr.); Mischschmelzp. 264° (korr.).

Abbau des Chloroporphyrin e_5-methylesters (CH_3OH—HCl) *mit Ameisensäure.*

50 mg Ester werden mit 25 ccm Ameisensäure 24 Stunden auf dem Sandbad gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie beim entsprechenden Abbau des freien Porphyrins angegeben. In der $^1/_2$-proc. HCl befand sich ziemlich wenig Porphyrin. Die Identifizierung dieses Porphyrins ist noch nicht gelungen. Möglicherweise handelt es sich um Chloroporphyrin e_3. Weitaus die größte Menge an Porphyrin enthält die 4-proc. HCl. Es ist reines Rhodoporphyrin. Somit ergibt der Abbau des Esters gegenüber dem des freien Porphyrins keine neuen Gesichtspunkte.

Abbau des mit Diazomethan dargestellten Chloroporphyrin e_5-esters mit Ameisensäure.

50 mg Ester werden mit 30 ccm Ameisensäure 16 Stunden auf dem Sandbad gekocht. Die Aufarbeitung geschah, wie beim entsprechenden Abbau des freien Porphyrins angegeben. In der $^1/_2$-proc. HCl konnte Chloroporphyrin e_3 in geringer Menge festgestellt werden. Die Hauptmenge an Porphyrin war auch diesmal Rhodoporphyrin. Der Abbau dieses Esters verläuft also mit ganz geringen quantitativen Abweichungen wie der voranstehend beschriebene.

Ameisensäure-Abbau von Chloroporphyrin e_6.

0,1 g Porphyrin wird in 50 ccm Ameisensäure gelöst und 24 Stunden am Rückfluß erhitzt. Hier erhält man ein Porphyrin aus der $^1/_2$—4-proc. Salzsäure, das im Spektrum

Digitized by Google

dem Ausgangsmaterial ähnlich ist. Zur Vorsicht wurde ein Teil verestert und der Mischschmelzpunkt mit Chloroporphyrin e_6 genommen; es zeigte sich eine starke Depression auf 238°, wobei Aufblähen eintrat. Das freie Porphyrin wurde zur Analyse gebracht und stimmte auf die Formel von Chloroporphyrin e_4.

5,000, 4,358 mg Subst.: 13,070, 11,365 mg CO_2, 3,000, 2,600 mg H_2O. — 3,864, 3,080 mg Subst.: 0,352 (19°, 721 mm), 0,287 (18°, 719 mm) ccm N_2. Kein Halogen.

$C_{32}H_{36}O_4N_4$	Ber.	C 71,07	H 6,71	N 10,37
	Gef.	„ 71,29, 71,12	„ 6,71, 6,68	„ 10,00, 10,32.

Spektrum des Chloroporphyrin e_4 in Pyridin-Äther:

I. 633,0; II. $\underbrace{596{,}3-573{,}6}_{584{,}9}$; III. $\underbrace{566{,}3-537{,}7}_{552{,}0}$; IV. $\underbrace{524{,}4-491{,}9}_{508{,}1}$;

E.-Abs. 443,6.

Reihenfolge der Intensität: IV, II, III, I.

Veresterung von Chloroporphyrin e_4.

0,1 g des Porphyrins wird mit 6 ccm gesättigtem methylalkoholischem Chlorwasserstoff übergossen und über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung über Chloroform geschieht wie üblich. Aus Chloroform-Methylalkohol erhält man den Dimethylester in großen Krystallblättchen. Das Spektrum ist mit dem des freien Porphyrins identisch. Schmelzp. 252°.

4,903 mg Subst.: 12,880 mg CO_2, 2,940 mg H_2O. — 2,705 mg Subst.: 2,070 mg AgJ (korr.)

$C_{34}H_{40}O_4N_4$	Ber.	C 71,78	H 7,09	OCH_3 10,60
	Gef.	„ 71,65	„ 6,71	10,11.

Abbau von Chloroporphyrin e_4 mit methylalkoholischem Kali.

20 mg analysenreines Chloroporphyrin e_4 wurden mit 1 ccm Pyridin, 2 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali und etwas Magnesiumoxyd 6 Stunden im Silbereinsatz eines Bombenrohrs auf 150° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurden die entstehenden Phylline mit etwa 25-proc. HCl zerlegt und die Farbstoffe in Äther getrieben. Bei der Fraktionierung ging etwa die Hälfte des Farbstoffs in die $^1/_2$-proc. Salzsäure. Wieder in Äther zurückgetrieben, erwies sich dieser Pyrrolfarbstoff als Phylloporphyrin. Auch die 1-proc.

Digitized by Google

Salzsäure enthielt noch Phylloporphyrin. Aus der 4-proc. Salzsäure ließ sich ein neues Porphyrin isolieren, dessen Rotstreifen bei 621 $\mu\mu$ liegt. Rhodoporphyrin war nicht oder nur in Spuren zu finden.

Spektrum des Porphyrins aus der 4-proc. HCl in Pyridin–Äther.

I. 624,4—618,3; 621,3 II. 586,0—571,2 . . .; 578,6 III. . . . 569,3—564,5 566,9

IV. 552,5—528,6; 540,5 V. 519,1—481,5; 500,3 E.-Abs. 451,3.

Reihenfolge der Intensität: V, IV, II, I, III.

Quantitative Kohlensäurebestimmungen.

Um die CO_2-Abspaltung aus Chlorinen und Porphyrinen systematisch verfolgen zu können, wurden zuerst Versuche mit Porphyrinen bekannter Konstitution gemacht, um an ihnen den quantitativen Verlauf studieren zu können.

1. Iso-uroporphyrin (1, 3, 5, 7-Tetramethylporphin- 2, 4, 6, 8-tetramethyl-malonsäure) wurde in demselben Medium untersucht, das bei dem Übergang von Chlorin e in Chloroporphyrin e_5 benötigt ist, in einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 2 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96).

In einem Kölbchen, das sich in einem Wasserbad befindet, wurde das Porphyrin in der Jodwasserstoff-Eisessigmischung gelöst, das Kölbchen mit einem schräg aufgesetzten Rückflußkühler versehen, CO_2-freier Stickstoff durchgeleitet und unter Vorschaltung eines Chlorcalciumrohres die etwa abgespaltene Kohlensäure in einem daran geschlossenen Kaliapparat zur Bestimmung gebracht. Dauer des Versuchs bei lebhaft siedendem Wasserbad 2 Stunden.

Einwage an Iso-uroporphyrin 0,1069 g. Zunahme des Kaliapparates 13,9 mg, für 4 Mol CO_2 berechnete Zunahme 19,8 mg.

2. Da die erwarteten 4 Mol CO_2 bei 2-stündigem Kochen noch nicht erreicht waren, wurde 3 Stunden erhitzt.

Einwage 0,1006 g, Zunahme des Kaliapparates 17,0 mg, theoretisch verlangte Zunahme 18,7 mg.

3. Derselbe Versuch wurde dann mit natürlichem Uroporphyrin wiederholt unter Beibehaltung derselben Versuchsbedingungen wie unter 1. angegeben, Dauer 3 Stunden. Einwage 0,1074 g, Zunahme des Kaliapparates 4,7 mg, berechnete Zunahme für 4 Mol CO_2 19,9 mg.

4. Nun wurde mit derselben Apparatur der Übergang von Chlorin e in Chloroporphyrin e_5 studiert. Hier wurde 8 Minuten lang bei 50° gehalten und dann noch 45 Minuten in der Kälte Stickstoff durchgeleitet, so daß genau die Bedingungen der optimalen Bildung von Chloroporphyrin e_5 eingehalten waren.

Digitized by Google

Chlorin e berechnet als $C_{35}H_{38}O_7N_4$: Mol.-Gewicht 626,3. Einwage aus Chlorin e 0,1034 g, Zunahme des Kaliapparates 4,5 mg, berechnet für 1 Mol CO_2 7,3 mg, gef. also etwa $^1/_2$ Mol CO_2.

5. Auch bei einem weiteren Versuch mit 5 mal größerer Einwage wurde ein Wert zwischen $^1/_2$ und $^1/_3$ Mol CO_2 gefunden. Einwage 0,5058 g, gefundene Zunahme des Kaliapparates 13,2 mg, berechnete Zunahme für 1 Mol 35,5 mg.

Wenn man berücksichtigt, daß die Ausbeute an Chloroporphyrin e_5 aus Chlorin e 35% nicht überschreitet, so kann man mit diesem Resultat zu der Annahme kommen, daß tatsächlich 1 Mol CO_2 abgespalten wird.

6. Ein qualitativer Versuch, bei dem 10 ccm Jodwasserstoff in 75 ccm Eisessig mit 3 ccm Ameisensäure erhitzt wurden, ergab bei 50° weder CO noch CO_2, bei 100° aber deutliche Kohlenoxyd-Bildung. Aus Chlorin e allenfalls abgespaltene Ameisensäure kann somit nicht zur CO_2-Bildung beigetragen haben.

7. Mit einer etwas modifizierten Apparatur war weiter versucht worden, den Übergang von Chlorin e in Chloroporphyrin e_3 quantitativ zu verfolgen. Da diese Reaktion mindestens 18 Stunden benötigt, mußte eine Anordnung gefunden werden, die erlaubte, einen etwa vorhandenen Blindwert pro Stunde genau reproduzierbar zu berücksichtigen. Dieser wurde in einer Reihe von Vorversuchen zu 0,9 mg Zunahme des Natronkalkrohrs pro Stunde gefunden.

Der gewaschene Stickstoff trat durch eine Kapillare in das Reaktionsgefäß, dem ein gut wirkender Rückflußkühler aufgesetzt war. Vom Kühler ab wurde das Gas durch einen kleinen Blasenzähler mit Wasser geleitet und dann durch eine lange, auf −70° gekühlte Spirale. Einem folgenden Chlorcalciumrohr war ein U-Rohr angeschlossen, das über der Natronkalk-Füllung in beiden Schenkeln mit einer 2 cm hohen Schicht von $CaCl_2$ bedeckt war. Am Ende der Apparatur befand sich wieder ein $CaCl_2$-Rohr und ein Absorptionsgefäß mit Palladiumchlorürlösung zum qualitativen Nachweis des CO.

Einwage 0,5298 g Chlorin e, Zunahme des Natronkalkrohrs 0,0956 g, 0,0160 g Blindwert, 0,0796 g wahre gefundene Kohlensäure. Das entspricht 2,1 Mol CO_2.

8. Mit derselben Apparatur wurde der Übergang von Chloroporphyrin e_5 in Rhodoporphyrin mit Ameisensäure gemessen. Hier ergab sich keine Abgabe von Kohlensäure.

Digitized by Google

Decarboxylierung von Chlorin e durch trockenes Erhitzen.

1. Qualitativ. In einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz wurden 0,2 g Chlorin e im Ölbad erhitzt. Eingeleiteter Stickstoff führte das gebildete CO_2 in eine Vorlage mit Barytlauge. Die Temperatur wurde langsam gesteigert, bis bei 155° die Kohlensäure-Abspaltung begann. Die Abspaltung dauerte etwa 60 Minuten, währenddessen wurde die Temperatur bis auf 185° gesteigert.

2. Quantitativ. — Das verwendete Chlorin e wurde zuerst über Phosphorpentoxyd und Ätzkali im Vakuum bei 50° konstant getrocknet. Zur Bestimmung selbst benützte man einen Kaliapparat; Reaktionsdauer $1^1/_2$ Stunden, Temperatur 170—200°.

Einwage: 0,1980 g Chlorin e; gefundene Kohlensäure 0,0275 g. Chlorin e berechnet als $C_{35}H_{40}O_6N_4$ hat das Mol.-Gew. 612,35, daraus ergeben sich 1,93 Mol abgespaltene CO_2.

Aufarbeitung des Rückstandes von der Decarboxylierung von Chlorin e.

Der Rückstand von 1 g Chlorin e, das im Stickstoffstrom bei 200° decarboxyliert worden war, wurde in 3 Liter Äther eine halbe Stunde gekocht, der Äther filtriert und die erhaltene grüne Lösung mit Salzsäure fraktioniert. Dabei geht in die $^1/_2$-proc. Salzsäure Porphyrin, in die 1- und 2-proc. ein Gemisch von Porphyrin und Chlorin, in die 4-proc. rein hellgrünes Chlorin und in die 6- und 7-proc. Salzsäure die Hauptmenge des decarboxylierten Chlorin e. Das Porphyrin erwies sich nach Spektrum und Mischschmelzpunkt des Esters als Phylloporphyrin.

Das neu erhaltene Chlorin zeigt folgendes Spektrum: In Pyridin–Äther: (es ist außerordentlich ähnlich dem Spektrum des neuen Chlorins, das mit Eisessig aus Chlorin e erhalten worden war)

I. $\underbrace{673{,}3—635{,}7}_{654{,}5}$; II. $\underbrace{604{,}0—587{,}7}_{595{,}8}$; III. $\underbrace{549{,}0—544{,}9}_{546{,}9}$;

IV. $\underbrace{530{,}6—518{,}8\ldots}_{524{,}7}$; V. $\ldots\underbrace{515{,}2—482{,}0}_{498{,}6}$; E.-Abs. 444,9.

Reihenfolge der Intensität: I, V (sehr stark), II, III, IV.

Das isolierte Chlorin aus der 6—7-proc. Salzsäure wurde mit methylalkoholischem Kali und Pyridin im Silbereinsatz eines Bombenrohrs abgebaut. Dabei wurden nur minimale Mengen von Phylloporphyrin isoliert.

Digitized by Google

Decarboxylierung von Chloroporphyrin e_5.

1. Qualitativ. Unter Benützung derselben Versuchsanordnung, wie bei Chlorin e angegeben, ergab sich hier die Kohlensäure-Abspaltung erst bei 235° in Spuren, die Hauptmenge erst bei 265°. Die Dauer des Versuchs mußte auf $3^1/_2$ Stunden ausgedehnt werden.

2. Quantitativ. Einwage an Chloroporphyrin e_5 0,0632 g Porphyrin. Chloroporphyrin e_5 berechnet als $C_{32}H_{34}O_5N_4$ hat das Mol.-Gewicht 554,30. Gefundene Kohlensäure 4,5 mg. Daraus berechnen sich 0,897 Mol. CO_2. Über die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgt später Mitteilung.

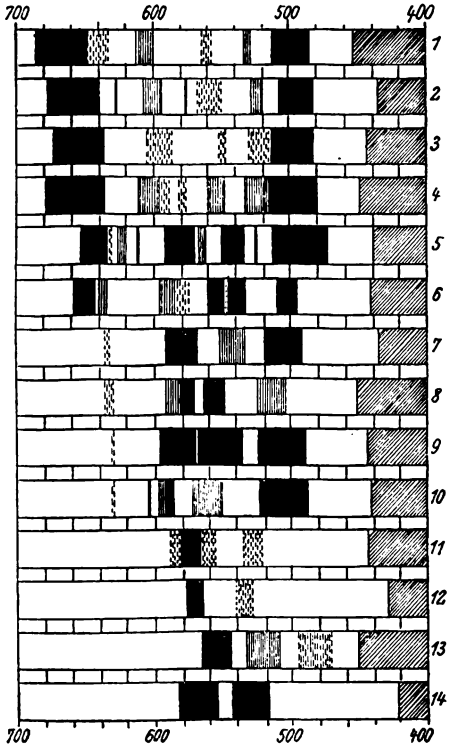


Fig. 3.

(Abgeschlossen am 20. Januar 1930.)

Digitized by Google

Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. IV. Einige Umwandlungen des Capsanthins;

von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*.

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingelaufen am 11. Dezember 1929.)

Einen ersten Einblick in die Konstitution des *Capsanthins*[1]) $C_{34}H_{48}O_3$ gewährte die Beobachtung, daß sich der Hauptfarbstoff der Capsicum annuum-Frucht katalytisch hydrieren läßt und unter Anlagerung von 9 Mol. Wasserstoff in ein farbloses, leicht lösliches Öl $C_{34}H_{60}O_3$ übergeht. Nachdem so das Pigment in die Klasse der aliphatisch gebauten Polyene eingeordnet wurde, schienen die Wege zu seinem weiteren Studium durch die Methoden vorgezeichnet, die auf dem in rascher Entwicklung begriffenen Gebiete in wachsender Anzahl zur Verfügung stehen. Die vorliegende Arbeit bezweckt, durch Sammlung von analytischem und präparativem Material, die strukturelle Klärung des Paprika-Pigments vorzubereiten.

Eine besondere Aufgabe liegt im Vergleich des Capsanthins mit verwandten Carotinoiden. Während die Konstitution der gelben Blattfarbstoffe noch nicht in allen Einzelheiten bekannt ist, sind jüngst für drei Pflanzen-Polyene Strukturformeln aufgestellt worden, nämlich für *Bixin* (R. Kuhn und A. Winterstein)[2]), *Crocetin* (P. Karrer und H. Salomon[3]), vgl. auch R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand)[4]) und *Lycopin* (P. Karrer und W. E. Bachmann).[5]) Uns interessierte vor allem das Bixin, dessen

[1]) Frühere Mitteilungen: A. **454**, 54 (1927); **455**, 70 (1927) und **465**, 288 (1928).

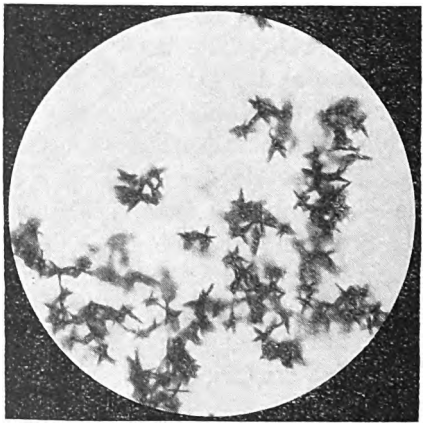
[2]) Helv. **11**, 427 (1928). [3]) Helv. **11**, 513 u. 711 (1928).

[4]) Helv. **11**, 716 (1928).

[5]) Helv. **12**, 285 (1929). *Nachtrag*: Soeben veröffentlichen P. Karrer u. A. Helfenstein eine, bis auf $C_{11}H_{17}$ aufgelöste *Carotin*-Formel; Helv. **12**, 1142 (1929).

Digitized by Google

Molekül, dem Capsanthin ähnlich, 9 Doppelbindungen besitzt. Allerdings ist die Bindungsweise des Sauerstoffs in den beiden Pigmenten ganz verschieden. Schüttelt man eine ätherische Bixin-Lösung mit wäßriger Natronlauge, so wird die Oberschicht entfärbt und es scheiden sich an der Berührungszone Krystalle des Alkalisalzes aus. Mit Capsanthin versagt die Reaktion, in Ermangelung von saueren Gruppen. Das weiter unten mitgeteilte Versuchsmaterial zeigt, nebst gemeinsamen Zügen, auch wesentliche Unterschiede anderer



Capsanthin-dijodid (aus Schwefelkohlenstoff, Rohprodukt).

Art; schon manche Farbenreaktionen fallen recht ungleich aus.

Für Capsanthin charakteristisch ist sein hübsch krystallisiertes, in Schwefelkohlenstoff schwer lösliches *Dijodid* (vgl. Figur), das an die entsprechenden, von R. Willstätter und W. Mieg[1]) untersuchten Carotin- und Xanthophyll-Derivate erinnert. Der Halogen-Gehalt dieses jodärmsten Additionsproduktes entspricht scharf der Formel $C_{34}H_{48}O_3J_2$ und liefert eine Bestätigung der kryoskopisch und ebullioskopisch ermittelten Molekulargröße. Bekanntlich ist ein krystallisiertes Jodid aus Bixin nicht zu gewinnen.

[1]) A. 355, 1 (1907).

Digitized by Google

In einer weiteren, mit Capsanthin ausgeführten Versuchsreihe prüften wir die Aufnahmefähigkeit seines ungesättigten Systems gegen *Brom* und gegen *Sauerstoff*. R. Willstätter und H. H. Escher[1]) haben festgestellt, daß unverdünntes Brom energisch, unter gleichzeitiger Addition und Substitution, auf Carotin, Xanthophyll und Lycopin einwirkt. Vor kurzem wurde am Beispiel der Blattcarotinoide gezeigt, daß die beiden Vorgänge zeitlich auseinander gehalten werden können, wenn man in verdünnter Chloroform-Lösung arbeitet.[2]) Auch besteht die primäre, in einigen Minuten vollständige Reaktion in der *Anlagerung von Halogen* und führt zu einem farblosen Produkt. Man kann den Vorgang titrimetrisch verfolgen, mit dem Ergebnis, daß sich 7 Doppelbindungen des Capsanthins mit Brom beladen, während die übrigen 2 unverändert bleiben.

Ein wichtiges Reagens für das Studium von Polyenen ist *Benzopersäure,* die von R. Pummerer und L. Rebmann[3]) mit Erfolg in die Chemie der Carotinoide eingeführt und gemeinschaftlich mit W. Reindel[4]) angewandt wurde. Nach der Vorschrift von R. Pummerer und L. Rebmann mit der Persäure behandelt, nimmt Capsanthin in Chloroform, bei 0° 7 Atome Sauerstoff auf. Ob es die nämlichen Doppelbindungen sind, die auf Brom und auf Benzopersäure ansprechen, läßt sich noch nicht sagen, wenn auch manches dafür spricht. Das Einwirkungsprodukt (Capsanthin-heptoxyd $C_{34}H_{48}O_{10}$) haben wir in Substanz isoliert und seine Zusammensetzung, sowie die Molekulargröße bestätigt.

Die erwähnten analytischen Befunde sind unterscheidend von Bixin und sichern der Reaktionsweise des Paprika-Farbstoffs einen besonderen Platz in der Carotin-Reihe. Dies ist namentlich aus Tab. 1 ersichtlich, die unsere derzeitigen Kenntnisse über das Additionsvermögen von natürlichen Polyenen kurz zusammenfaßt.

---

[1]) H. **64**, 47 (1910); H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Dissert. Zürich (1909).

[2]) L. Zechmeister u. P. Tuzson, B. **62**, 2226 (1929).

[3]) B. **61**, 1099 (1928). [4]) B. **62**, 1411 (1929).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Anzahl der nachgewiesenen Doppelbindungen in Carotinoiden.[1])

Polyen	Mit Reagenzien, welche die Doppelbindungen				
	stets vollständig erfassen:	meist vollständig erfassen:	nur teilweise sättigen:		
	Wasserstoff (katalyt.)	*Chlorjod*	*Brom* (in $CHCl_3$)	*Benzopersäure*	*Rhodan*
Carotin	11	11	8	8	—
Xanthophyll .	11	11	8	8	—
Lycopin . . .	13	13	—	12	—
Capsanthin . .	9	—	7	7	—
Bixin	9	6	5	6	3
γ-Crocetin . .	7	—	—	—	—

Bewahrt man Capsanthin dauernd in einer Atmosphäre von *trocknem Sauerstoff* auf, so wird schließlich mehr davon verbraucht, als bei der Einwirkung von Benzopersäure. Die allmähliche Gewichtszunahme, die schon frühzeitig mit Farbverlust verbunden ist, beträgt rund $28^1/_2$ Proc. des Ausgangsmaterials und entspricht genau 9 Sauerstoff-Atomen. Obzwar das Produkt der Autoxydation nicht völlig einheitlich ist, zeichnet es sich durch eine bei ähnlichen Stoffen seltene krystallinische Struktur aus und besteht in der Hauptmenge aus viereckigen Tafeln, die bei mittlerer Vergrößerung leicht zu erkennen sind. Außerdem ist wenig harzige Substanz anwesend, mit eben noch wahrnehmbarem Geruch. Unsere Präparate sind viel reicher an Sauerstoff, als man auf Grund der Gewichtszunahme erwarten würde, es hat also während der Autoxydation die Abspaltung von organischer Substanz stattgefunden. Der Vorgang scheint allgemein zu sein, er wurde schon vor längerer Zeit von R. Willstätter und

[1]) Literatur: Anm. 1, 3 (S. 95), Anm. 2, 3, 4 (S. 97); ferner J. F. B. van Hasselt, R. **30**, 1 (1911); J. Herzig u. F. Faltis, A. **431**, 40 (1923); P. Karrer u. R. Widmer, Helv. **11**, 751 (1928); L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, B. **61**, 566 (1928); Derselbe u. P. Tuzson, B. **61**, 2003 (1928).

Digitized by Google

W. Mieg[1]) am Xanthophyll, von R. Willstätter und H. H. Escher[2]) am Carotin und Lycopin beobachtet.

Das im experimentellen Teil beschriebene Verhalten des Capsanthin-heptoxyds beim Erhitzen, veranlaßte uns, den Farbstoff selbst der *thermischen Zersetzung* zu unterwerfen. Bei einer Außentemperatur von 240—300° geht eine leichte, hellgelbliche Flüssigkeit über, deren Menge $^1/_4$—$^1/_6$ des Capsanthins betrug. Das Destillat besteht in seiner überwiegenden Menge aus *m-Xylol* und konnte durch Analyse, sowie durch Überführung in Isophtalsäure identifiziert werden. Bekanntlich hat J. F. B. van Hasselt[3]) schon vor längerer Zeit m-Xylol auf gleichem Wege aus Bixin erhalten und die Frage, ob der aromatische Ring als solcher im Farbstoff-Molekül vorkommt, noch offen gelassen. Seine Beobachtungen wurden von J. Herzig und F. Faltis[4]) bestätigt und ergänzt. Nach R. Kuhn und A. Winterstein[5]) ist es nicht notwendig, einen aromatischen Ring im Bixin anzunehmen, vielmehr entstammt das Xylol der Gruppe $=CH-\underset{\dot{C}H_3}{C}=CH-CH=CH-\underset{\dot{C}H_3}{C}=$. Dieselbe Gruppierung muß auch im Capsanthin-Molekül vorkommen. Für die strukturelle Aufklärung des Paprika-Farbstoffs wäre es wichtig, wenn sich die Xylol-Ausbeute auf wesentlich über 1 Mol steigern ließe, da dann die Bindungsart von 16 Kohlenstoff-Atomen festgelegt wäre. Diesbezügliche Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Die Isolierung des Xylols schließt den direkten Nachweis in sich, daß (mindestens zwei) *Methyl-Seitenketten* von der Hauptkette abzweigen und wohl Isopren-Resten entstammen. Für die quantitative Bestimmung solcher, an Kohlenstoff hängenden Methyle haben R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz[6]) eine Methode angegeben, welche darauf beruht, daß bei der, unter geeigneten Bedingungen

[1]) A. **355**, 1 und zwar 26 (1907).

[2]) a. a. O.; vgl. auch die Dissertation von H. H. Escher, besonders S. 68—76 (1909).

[3]) R. **30**, 1 (1911). [4]) M. **35**, 997 (1914). [5]) Helv. **11**, 427 (1928).

[6]) Helv. **12**, 64 (1929).

Digitized by Google

durchgeführten Permanganat-Oxydation die $CH_3—C\lessgtr$-Gruppen in Form von Essigsäure erhalten bleiben, während die übrigen Kohlenstoff-Atome der Hauptkette vollständig verbrennen. Die Wichtigkeit des Verfahrens besteht wohl für die Carotinoid-Forschung vor allem darin, daß die Stellung gerade derjenigen, seitenständigen C-Atome geklärt wird, die man mit Hilfe von Additions-Reaktionen nicht erfassen kann.

Herr R. Kuhn hatte die große Freundlichkeit, gemeinsam mit Hrn. F. L'Orsa unser bestes Capsanthin-Präparat einer solchen Analyse zu unterwerfen, mit dem Ergebnis, daß *5 Methyl-Seitenketten* im Paprika-Farbstoff enthalten sind. Denselben Forschern verdanken wir auch Oxydations-Analysen mit *Chromsäure*, nach einer neuen Methode, die in Einzelheiten noch unveröffentlicht und nur im Prinzip mitgeteilt ist.[1]) Sie ermöglicht, außer der Bestimmung der $CH_3—C\lessgtr$-Gruppen als Essigsäure, die gleichzeitige Ermittlung aller anderen C-Atome in Form von CO_2. Die Summe der, auf beiden Wegen festgestellten Kohlenstoff-Atome betrug in zwei Versuchen *33,2* bzw. *33,6* und lieferte eine wertvolle Stütze für unsere Capsanthin-Formel $C_{34}H_{48}O_3$. Dieses Symbol, mit dem auch die analytischen Daten des Perhydro-Derivates und der Jodverbindung bestens in Einklang stehen, könnte höchstens auf $\pm H_2$ unsicher sein.

Vergleicht man die Ergebnisse der Oxydations-Methoden und der katalytischen Anlagerung von Wasserstoff, so ergibt sich ein *besonderes Konstitutionsmerkmal* für Capsanthin. Nach der Zusammenstellung von R. Kuhn und W. Wiegand[2]) entfallen nämlich in folgenden Fällen $2n + 1$ Doppelbindungen auf n Methyl-Seitenketten:

α Crocetin	enthält	3	Methyle	und	7	Doppelbindungen,
Bixin	„	4	„	„	9	„ und
Physalien	„	5	„	„	11	„ .

Dieser Regel folgt der Paprika-Farbstoff *nicht*, indem er um 2 Doppelbindungen „zu wenig" aufweist, so daß auf *5* CH_3-Gruppen nur **9** (also 2 n-1) solche Bindungen treffen.

[1]) Vgl. R. Kuhn u. L. Ehmann. Helv. 12. 904 u. zwar 907 (1929).
[2]) Helv. 12, 499 (1929).

Digitized by Google

Theoretische Erörterungen hierüber seien vorläufig zurückgestellt, da noch andere Einzelheiten der Struktur zu klären sind.

Versuche.

Bei den untenstehenden Versuchen wurden zwei Capsanthin-Präparate verwendet, die aus Äther–Petroläther umgefällt und aus Holzgeist umkrystallisiert, die folgende Zusammensetzung zeigten:

0,1020 g Subst.: 0,3017 g CO_2, 0,0882 g H_2O. — 0,1142 g Subst.: 0,3339 g CO_2, 0,0992 g H_2O.

$C_{34}H_{48}O_3$	Ber.	C 80,89	H 9,60
	Gef.	„ 80,67, 80,93	„ 9,68, 9,72.

Farbenreaktionen.

Die Farbenreaktionen wurden womöglich in ähnlichen Ansätzen geprüft, wie die von R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand bzw. R. Kuhn und W. Wiegand[1]) studierten Reaktionen des α-Crocetins, Bixins und Physaliens, um einen Vergleich zu ermöglichen. Das Verhalten des Capsanthins ist aus Tab. 2 ersichtlich. Daran schließen sich einige Angaben über die Farbenreaktionen der Blatt-Carotinoide an.

Bixin verhielt sich bei Parallelversuchen in manchen Punkten anders. Beispiele: Die Lösung war in ähnlich starker Verdünnung nach Zusatz von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure zunächst nicht violett, sondern grünlichblau. In der 95-proc. Ameisensäure löst sich der Orlean-Farbstoff kalt fast gar nicht; in schmelzender Trichloressigsäure war seine Lösung nicht sofort blau, sondern durchlief erst eine braunrote, dann fast farblose Phase. Leicht ist die Unterscheidung mit geschmolzenem Antimontrichlorid: Capsanthin sofort dunkelblau, Bixin zunächst grün, dann blaustichig grün, schließlich grau.

Carotin und Xanthophyll zeigen bei der Behandlung nach Tabelle 2 das folgende Verhalten:

Nr. 1. Dem Capsanthin ähnlich.

Nr. 2. Säure dunkelblau, Chloroform (fast) farblos.

Nr. 3. Blau, dann grün und farbschwach. Der Farbumschlag verläuft etwas langsamer als bei Capsanthin. Auch in größerer Verdünnung ist die blaue Phase wahrnehmbar.

Nr. 4. *Carotin*: Kalt und kochend unlöslich, die Ameisensäure bleibt farblos. *Xanthophyll*: gänzlich verschieden von Carotin; es ist

[1]) Helv. 11, 716 (1928) bzw. 12, 499 (1929).

Digitized by Google

Tabelle 2.
Farbenreaktionen des Capsanthins.

Nr.	Ansatz	Beobachtung
1	2 mg Farbstoff in 1—2 ccm Chloroform gelöst, mit 1 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet	Beim Unterschichten $CHCl_3$ rot, H_2SO_4 himmelblau; umgeschwenkt: $CHCl_3$ farblos, Säure tief ultramarinblau (beständig).
2	2 mg in 1—2 ccm Chloroform, mit einigen Tropfen Acetanhydrid versetzt und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet	$CHCl_3$ violett (abschwächend), Säure schön dunkelblau.
3	1—2 mg in 1—2 ccm Chloroform, mit 1 Tropfen rauch. Salpetersäure versetzt	Blau, dann sehr rasch grün und fast farblos; bei 5-facher Verdünnung der Ausgangslösung ohne blaue Phase.
4	1—2 mg Krystalle in 2 ccm 95-proc. Ameisensäure eingetragen	Kalt etwas löslich (braunstichig-, rosa farbige Tinktion); erwärmt wenig Änderung, dann farbschwach und schmutzig-bräunlich.
5	Chloressigsäure (geschmolzen)	Löst kirschrot, dann bräunlich und viel farbärmer.
6	Dichloressigsäure	Löst kirschrot (kalt beständig); erwärmt bräunlich, schließlich blau.
7	Trichloressigsäure (geschmolzen)	Löst sofort mit dunkelblauer Farbe.
8	Trichloressigsäure (0,3 g) gelöst in 1 ccm Chloroform, dazu 1—2 mg Substanz	Kalt: tief bläulichrot, tingiert wie der Saft roter Rüben; warm: zunächst wenig verändert, dann ohne Tinktion.
9	Konz. methylalkoholische Salzsäure	Kein Farbumschlag.
10	Phosphortrichlorid	Gelöst; Lösung grün, dann graublau, später tiefer dunkelblau.
11	Arsentrichlorid	Kalt mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich, die in Blauviolett übergeht.
12	Antimontrichlorid (geschmolzen)	Löst dunkelblau, in starker Verdünnung himmelblau (nicht grün).
13	Antimontrichlorid (in Chloroform), dazu Capsanthin (in $CHCl_3$)	Sofort dunkelblau, in großer Verdünnung im ersten Moment violett.
14	Stannichlorid	Dunkelblaue Lösung.

Digitized by Google

schon kalt mit saftgrüner Farbe löslich, grün tingierend. Die Farbe ist beständig und auch nach 1 Minuten langem Kochen nur wenig geschwächt (braunstichig grün).

Nr. 5. *Carotin*: Schwer löslich; die grünlichbraune Lösung tingiert nicht. *Xanthophyll*: viel besser löslich, mit saftgrüner, beständiger Farbe.

Nr. 6. *Carotin*: in der Kälte nach 1—2 Minuten violettstichig blaue Lösung; erwärmt: violettstichig braun. *Xanthophyll*: kalt mit schön tingierender, saftgrüner Farbe löslich; erhitzt: smaragdgrün, dunkelblau, schließlich schmutzig violettstichig.

Nr. 7. Beide sofort violettstichig dunkelblau, beim Erhitzen farbschwächer werdend.

Nr. 8. *Carotin*: gelb, dann tintenstift-ähnlich blau. *Xanthophyll*: grünlichgelb, dann olivgrün, hierauf bläulichgrün (zu einer Zeit, als der Ansatz mit Carotin längst dunkelblau geworden ist).

Nr. 9. *Carotin*: kein Farbumschlag. *Xanthophyll*: grünlich.

Nr. 10. In der Kälte lösen sich beide Farbstoffe mit tief dunkelblauer Farbe.

Nr. 11. *Carotin*: rot, *Xanthophyll*: bräunlichrot, beide sehr rasch in Blau übergehend.

Nr. 12. Beide tief dunkelblau (Verhalten dem Capsanthin ähnlich).

Nr. 13. *Carotin*: bräunlich, dann sehr rasch dunkelblau (ziemlich beständig), später violettstichig blau. *Xanthophyll*: saftgrün, rasch abgeblaßt, hierauf grünlichblau und schließlich tintenblau (beständig).

Nr. 14. *Carotin*: in der Wärme blau, in Violett übergehend. *Xanthophyll*: auch in der Wärme kaum löslich; die Krystalle färben sich dunkel an.

Capsanthin-dijodid $C_{34}H_{48}O_3J_2$.

Man löst Capsanthin am Wasserbade in Schwefelkohlenstoff und tropft unter Umschütteln eine ziemlich starke Jodlösung (in CS_2) in die lauwarme Flüssigkeit. Werden 2 Atome Halogen angewandt (0,5 Teile Jod auf 1 Teil Farbstoff) und die Konzentrationen hinreichend niedrig gewählt, so krystallisiert die Jodverbindung in einer Ausbeute von 65—75 Proc. d. Th. aus. Beispiele:

a) 0,28 g Capsanthin in 150 ccm Schwefelkohlenstoff, dazu 0,14 g Jod in 15 ccm desselben Lösungsmittels. Die Flüssigkeit verdunkelt sich innerhalb einer Stunde. Man läßt 2 Stunden lang bei Raumtemperatur, dann über Nacht im Eisschrank stehen und saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab, die mit wenig eiskaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen werden. Aus der Mutterlauge krystallisiert in der Regel eine weitere, kleinere Fraktion. Ausbeute insgesamt 0,31 g.

b) Ein, bei noch größerer Verdünnung durchgeführter Versuch

Digitized by Google

ergab ein ähnliches Resultat: 0,40 g Capsanthin in 450 ccm Schwefelkohlenstoff + 0,20 g Jod in 30 ccm CS_2; Ausbeute 0,39 g.

Die Präparate wurden innerhalb eines Tages im Vakuum, über Phosphorpentoxyd zur Konstanz gebracht und ohne weiteres analysiert. Je zwei der nachfolgenden Bestimmungen beziehen sich auf a) und b).

0,1352 g Subst.: 0,0832 g AgJ (nach Carius). — 0,1702 g Subst.: 0,1044 g AgJ. — 0,1414 g Subst.: 0,0871 g AgJ. — 0,1977 g Subst.: 0,1223 g AgJ.

$C_{34}H_{48}O_3J_2$ Ber. J 33,48
Gef. „ 33,26, 33,16, 33,30, 33,44, im Mittel 33,29.

Capsanthin-dijodid bildet makroskopisch ein mattschwarzes, grobkörniges Pulver. Die mikroskopischen Formen (vgl. Figur) erinnern an das entsprechende Carotin-Derivat.[1]) Man sieht flache, ziemlich breite Nadeln, die teils paarweise verwachsen, meist aber zu derben Rosetten und sternartigen Gebilden gruppiert sind. Die Farbe von dünnen Krystallen ist in der Durchsicht gelbbraun, wo mehrere Nadeln sich überlagern, fast schwarz. Bei geeigneter Beleuchtung kann an Kreuzungsstellen ein tintenstift-ähnlicher Ton auftreten. Das Jodid ist in Alkohol und Äther recht gut, mit rotstichig brauner Farbe löslich, leicht in Chloroform oder Aceton; die letzteren Lösungen zeigen einen Stich ins Grüne. Von Petroläther wird der Körper nicht merklich aufgenommen.

Die beschriebene Verbindung ist das jodärmste Additionsprodukt des Capsanthins, das aus halogenreicheren, konz. Lösungen auch mehr Jod aufzunehmen vermag.

Beispiel: 0,50 g Capsanthin in 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurden noch warm mit einer Lösung von 0,50 g Jod in 50 ccm CS_2 vermengt. Die auskrystallisierte Substanz zeigte folgende Zusammensetzung:

0,1978 g Subst.: 0,1613 g AgJ. — 0,1104 g Subst : 0,0915 g AgJ.

Gef. J 44,08 und 44,80 (ein Trijodid würde 43,02 Proc. erfordern).

Addition von Brom in Chloroform.

Daß Capsanthin und Brom zunächst ein farbloses Additionsprodukt bilden, kann auf verschiedenen Wegen gezeigt werden. Versetzt man die Chloroformlösung des

[1]) Abbildung bei R. Willstätter u. W. Mieg, A. 355, 1 und zwar 21 (1907).

Digitized by Google

Farbstoffs mit überschüssigem Brom (in $CHCl_3$) und schüttelt die Flüssigkeit sofort mit Natriumthiosulfat-Lösung durch, so wird auch die Chloroform-Schicht vollkommen entfärbt. Oder man fügt 0,1 n-Bromlösung mol-weise zur Lösung des Capsanthins und beobachtet folgendes. Bei Anwendung von 2—4 Molekülen erfolgt bereits eine bedeutende Aufhellung, die Flüssigkeit erscheint rötlichbraun, nach mehrstündigem Stehen grünlich (sie erinnert dann an die Mutterlaugen des Dijodids). Versetzt man dagegen eine Capsanthin-Lösung sofort mit 7 Molen Brom (in Chloroform), so wird die Lösung momentan ganz oder fast farblos.

Zur genaueren Ermittlung des *Bromverbrauches* läßt sich zweckmäßig die folgende Arbeitsweise wählen. In zwei Flaschen mit gut eingeschliffenen Stopfen wurden a) 0,1—0,2 Capsanthin in 25 ccm gereinigtem, auch mit Brom vorbehandeltem Chloroform und b) ebensoviel Chloroform ohne Farbstoff eingefüllt und beide Flüssigkeiten mit je 25 ccm 0,1 n-Brom (in $CHCl_3$) vermengt. Nach Ablauf der beabsichtigten Reaktionsdauer läßt sich das unverbrauchte Halogen bestimmen. Man gießt zu je 10 ccm Lösung Jodkalium und Essigsäure und titriert mit 0,1 n-Thiosulfat. Die Bestimmung wird in einer Stöpselflasche, unter Schütteln vorgenommen (gegen Ende Zusatz von Stärke). Der blinde Versuch ergibt eine kleine Korrektur, die bei den untenstehenden Zahlen schon berücksichtigt ist. Nach Tab. 3 verläuft der Additionsvorgang bei Zimmertemperatur innerhalb 10 Minuten vollständig, so daß eintägiges Stehen nichts mehr an den Resultaten ändert.

Tabelle 3.

Die von Capsanthin in Chloroform bei 20° angelagerte Brom-Menge.

g Capsanthin in 10 ccm Lösung	Versuchsdauer	Verbraucht ccm 0,1 n-Brom	Anzahl der addierten Brom-Atome
0,0231	10 Minuten	6,57	14,35
„	„	6,57	14,35
„	24 Stunden	6,63	14,48
„	„	6,63	14,48
0,0270	10 Minuten	7,33	13,69
„	24 Stunden	7,53	14,07

Um zu prüfen, ob in der Tat nur Addition stattgefunden hat und primär kein Bromwasserstoff auftritt, haben wir den Farbstoff mit genau 7 Molekülen Brom versetzt (beide in Chloroform), die klare Flüssigkeit öfters mit Wasser geschüttelt und die vereinigten Wasch-

Digitized by Google

wässer, nachdem eine Spur freien Halogens durch kurzes Aufkochen verjagt wurde, mit 0,1 n-Lauge titriert. Es zeigt sich, daß ein klein wenig Alkali immer benötigt wird, aber kaum mehr, als bei Leerversuchen mit demselben Chloroform. Beispiel: 0,1474 g Capsanthin + 0,3272 g Brom (beide in $CHCl_3$); der wäßrige Auszug erforderte 1,48 ccm 0,1 n-Natriumhydroxyd zur Neutralisation, während beim blinden Versuch 1,37 ccm verbraucht wurden. Eine Substitution findet also zunächst nicht statt.

Einwirkung von Benzopersäure.

Gewichtskonstantes Capsanthin wurde nach der Vorschrift von R. Pummerer und L. Rebmann[1]) in einer titrierten, etwa 0,5 n-aktiven Sauerstoff enthaltenden Benzopersäure-Lösung (in Chloroform) gelöst und die Flüssigkeit bei 0° aufbewahrt. Die tiefrote Farbe beginnt sich bald aufzuhellen und erscheint bereits nach 1 Stunde rötlichgelb. Nach 24 Stunden nimmt man nur mehr eine schwache, grünliche Nuance wahr, die nach einem weiteren Tage verschwunden ist. Nun sinkt der Persäure-Titer nicht mehr. Jeder Ansatz wurde von einem Leerversuch (ohne Farbstoff) begleitet, der aber nur eine belanglose Korrektur ergab. Die in Tab. 4 verzeichneten Zahlen sollen zeigen, daß der Sauerstoffverbrauch genau 7 Atome beträgt.

Tabelle 4.

Addition von Sauerstoff an Capsanthin, mit Benzopersäure.

Capsanthin (g)	Verbraucht ccm 0,1 n-Sauerstoff	Auf 1 Mol (504,4 Teile) Capsanthin entfallender Sauerstoff-Verbrauch	
		in Gew.-Teilen	in O-Atomen
0,0225	6,21	111,4	6,96
0,0209	5,80	112,0	7,00
0,0442	12,46	113,8	7,11
0,0417	11,76	113,8	7,11

Zur Kontrolle unserer Arbeitsweise haben wir genau nach R. Pummerer und L. Rebmann aus Paprika gewonnenes Carotin dem Verfahren unterworfen:

[1]) B. **61**, 1099 (1928).

Digitized by Google

0,0271 Substanz verbrauchten 7,87 ccm $^n/_{10}$-Sauerstoff, 1 Mol Carotin hat also 124,6 Gew.-Teile Sauerstoff gebunden, entsprechend 7,8 O-Atomen (ber. 8,0).

Die Isolierung des *Heptaoxy-capsanthins* $C_{34}H_{48}O_{10}$ geschah folgendermaßen. 1,78 g Capsanthin wurden mit soviel $^n/_5$-Persäure in Chloroform bei 0° behandelt, daß die Menge des aktiven Sauerstoffs 26—28 O-Atome auf 1 Mol betrug. Nachdem der Titer nicht mehr sank, hat man die klare Flüssigkeit wiederholt mit Bicarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum abgedampft. Der Trockenrückstand (z. B. 2,02 g) bildet eine fast farblose, leichte Substanz von undeutlich blättriger Struktur, welche zweckmäßig durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt wird. Man kann übrigens auch die entsäuerte und getrocknete Reaktionsflüssigkeit direkt mit Petroläther fällen, wobei das im ersten Augenblick klebrige Material sogleich zu einer farblosen, harten, amorphen Kruste erstarrt. Da solche Präparate um etwa 1 Proc. zu niedrige Kohlenstoffzahlen lieferten, haben wir die Umfällung noch dreimal wiederholt und das schneeweiße Oxyd bei 60° im Vakuum zur Konstanz gebracht.

0,1689 g Subst.: 0,4072 g CO_2, 0,1172 g H_2O.

$C_{34}H_{48}O_{10}$	Ber.	C 66,19	H 7,85
	Gef.	„ 65,75	„ 7,76.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Aceton (k = 1,725): 0,4144 g Subst. in 10,55 g, $\Delta = 0{,}108°$. — 0,5084 g Subst. in 10,55 g, $\Delta = 0{,}130°$.

$C_{34}H_{48}O_{10}$	Ber.	M 616
	Gef.	„ 627 und 639, im Mittel 633.

Capsanthin-heptoxyd ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, sowie in Alkohol, weniger in Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Von alkoholischer Lauge wird es mit rötlicher Farbe aufgenommen, die beim Ansäuern unter Ausflockung verschwindet.

Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, sie wird schon über 60° weicher.

Erhitzt man auf 150—160°, so sublimieren daraus in einer Ausbeute von 20—30 Proc. schöne, farblose, bis zu zentimeterlange Nadeln,

Digitized by Google

die unscharf zwischen 80 und 90° schmelzen (Gef. z. B. 69,31 Proc. C, 6,68 Proc. H). Durch wiederholtes Sublimieren im Vakuum und darauffolgende Wasserdampf-Destillation stieg der Schmelzpunkt, der gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist, langsam bis zu 114° an und man hatte dann annähernd reine *Benzoesäure* in der Hand.

4,840 mg Subst.: 12,155 mg CO_2, 2,21 mg H_2O.

$C_7H_6O_2$	Ber.	C 68,82	H 4,96
	Gef.	„ 68,35	„ 5,10.

Molgew.-Best. (kryoskop., in Benzol, $k = 5{,}12$): 0,1503 g Subst. in 12,63 g, $\Delta = 0{,}255°$.

$(C_7H_6O_2)_2$	Ber. 244	Gef.	M 239.

(Mit synthetischer Benzoesäure fanden wir in demselben Apparat M = 241.) Die Möglichkeit ist noch nicht völlig auszuschließen, daß diese Benzoesäure der Persäure entstammt und mit dem Oxyd irgendwie in Verbindung getreten ist. Dagegen spricht allerdings, außer den obigen analytischen Daten des Heptoxyds, auch der Umstand, daß unsere Oxydpräparate nichts an Wasserdampf abgeben, während die Nadeln rasch übergehen. Die nach einer vergeblichen Dampfdestillation im Kolben verbliebene Flüssigkeit wurde ausgeäthert; aus dem Trockenrückstand des Äthers sublimierten beim Erhitzen schöne Nadeln, in einer Ausbeute von rund 20 Proc.

Auch *Bixin* kann ähnlich verarbeitet werden. Man erhält mit Benzopersäure ein schönes, farbloses Oxyd und beim Erhitzen desselben lange Nadeln, die noch nicht näher untersucht sind.

Autoxydation des Capsanthins.

Die fein pulverisierte Substanz wurde im Exsiccator, über Phosphorpentoxyd, unter zeitweisem Nachfüllen von trocknem Sauerstoff aufbewahrt und das Anwachsen ihres Gewichtes verfolgt. Die Sauerstoffaufnahme setzte bereits am 2. Tage ein, um sich bis zum 4. Tage in außerordentlichem Maße zu steigern und innerhalb eines Monats langsam abzuklingen. Die Farbe war schon nach 2—3 Tagen abgeblaßt und etwa am 10. Tag gänzlich verschwunden. Obzwar das Pulver häufig umgerührt wurde, sah man immer wieder, daß das Innere eine Spur stärker gefärbt ist, als die Oberschicht.

Die Menge des gebundenen Sauerstoffs durchlief die

Digitized by Google

in *Tab. 5* verzeichneten Werte und entsprach schließlich 8,9 bzw. 9,1 O-Atomen.

Tabelle 5.

Autoxydation des Capsanthins in trocknem Sauerstoff, bei 20°.

Zeit (in Tagen)	Gesamte Gewichtszunahme (in Proc. des Ausgangsmaterials)	
	Präparat I	Präparat II
2	1,2	1,5
4	18,3	20,6
6	22,4	23,9
8	24,6	25,9
10	25,6	26,3
12	26,7	27,2
16	27,3	27,8
21	27,7	28,0
32	28,3	28,8
44	28,3	28,8

Das *autoxydierte Capsanthin* bildet ein kaum gelblich gefärbtes Pulver, das in der Hauptmenge aus mikroskopischen, viereckigen Täfelchen besteht, denen etwas harzige Substanz von schwachem Geruch beigemengt ist. Die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern wird zwischen 60—80° weicher und ist gegen 90—100° unter Aufblähung zersetzt. Sie löst sich spielend in Aceton und Methylalkohol, und ist, wie der Farbstoff, unlöslich in niedrig siedendem Petroläther. Das Rohprodukt zeigte folgende Zusammensetzung:

0,1142 g Subst.: 0,2441 g CO_2, 0,0768 g H_2O. — 0,1208 g Subst.: 0,2589 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

Gef, C 58,29, 58,45 H 7,53, 7,32.

Die Substanz enthält also 34,2 Proc. Sauerstoff, während $C_{34}H_{48}O_{12}$ nur 29,6 Proc. erfordern würde.

Kryoskop. Molgew.-Best. in Veratrol (k = 6,4): 0,1714 g Subst. in 16,30 g, Δ = 0,152°. Gef. M = 443.

(Zusammensetzung und Molekulargröße würden etwa mit einer Formel wie $C_{23}H_{34}O_{10}$ in Einklang stehen.)

Digitized by Google

Thermische Zersetzung.

Der bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Farbstoff wurde in einem Fraktionierkölbchen im Metallbad erhitzt. Das geschmolzene Capsanthin hellte sich auf und als die Außentemperatur etwa 240° erreichte, begann ein leichtes, kaum gelbliches Öl überzugehen. Das Bad haben wir langsam bis auf 300° erwärmt und diese Temperatur zwei Stunden lang beibehalten. In der Vorlage sammelte sich allmählich das Destillat an, das kleine Wassertröpfchen in geringer Menge abschied. Nach Versetzen mit einigen Körnchen Phosphorpentoxyd, ließ sich die Flüssigkeit aus einem, auf 150° vorgewärmten Bade restlos übertreiben und bedurfte keiner weiteren Reinigung mehr. Das farblos klare, unverkennbar nach m-Xylol riechende Reaktionsprodukt lieferte folgende Zahlen:

0,1780 g Subst.: 0,5905 g CO_2, 0,1589 g H_2O.

C_8H_{10}	Ber.	C 90,49	H 9,50
	Gef.	„ 90,46	„ 9,99.

Die Rohausbeute betrug bei 3 Versuchen mit je 1 g Capsanthin 0,17, 0,21 und 0,23 g. Bei der Reinigung, die in Hinblick auf den kleinen Versuchsmaßstab mit Verlusten verbunden ist, ging die Menge z. B. auf 0,16 g zurück. Bei der Oxydation mit Permanganat[1]) lieferten die Präparate glänzende Nadeln, die gegen 310° (unkorr.) schmolzen und mit *Isophtalsäure* anderer Herkunft keine Depression zeigten.

Ein ähnlicher Versuch mit 1 g *Carotin* blieb erfolglos; das Destillat war hier viel viscöser und lieferte keine Isophtalsäure.

Bestimmung der Methyl-Seitenketten; von R. Kuhn und F. L'Orsa.

1. *Durch Oxydation mit Permanganat* (Methode bei R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz beschrieben).[2])

a) Die aus 0,199 g Capsanthin erhaltene Essigsäure verbrauchte 20,0 ccm 0,1 n-Natriumhydroxyd.

---

[1]) F. Ullmann u. J. B. Uzbachian, B. 36, 1797 (1903).

[2]) Helv. chim. Acta 12, 64 (1929).

Digitized by Google

b) Bei einem Parallelversuch mit 0,237 g Farbstoff waren 24,0 ccm der Lauge erforderlich.

Gefunden: 5,07 bzw. 5,11 *Mole Essigsäure.*

Das Natriumacetat ist nach längerem Stehen sehr schön auskrystallisiert. Andere fettsaure Salze konnten darin nicht nachgewiesen werden.

2. *Durch Oxydation mit Chromsäure* (Methode noch nicht veröffentlicht).

a) 0,0640 g Capsanthin lieferten 0,133 g CO_2 und daneben eine Essigsäuremenge, die 6,0 ccm 0,1 n-Natronlauge entsprach.

Gefunden: in Form von CO_2 . . . 23,8 C-Atome
4,7 Mole Essigsäure . . 9,4 „
Summe: 33,2 *C-Atome* (ber. 34,0).

b) 0,0740 g Capsanthin lieferten 0,152 g CO_2 und Essigsäure, die 7,4 ccm 0,1 n-Natronlauge erforderte.

Gefunden: in Form von CO_2 . . . 23,5 C-Atome
5,04 Mole Essigsäure . . 10,1 „
Summe: 33,6 *C-Atome* (ber. 34,0).

Zum Vergleich wurde Bixin-methylester demselben Verfahren unterworfen.

0,261 g Subst.: 0,532 g CO_2; Alkaliverbrauch 22,1 ccm 0,1 n-NaOH. Gef.: 18,89 + 6,92 = 25,81 C-Atome (statt ber. 26,00 C).

Wäre bei der Oxydation des Capsanthins neben Essigsäure noch eine höhere Fettsäure titriert worden, so hätte auch eine niedrigere, also Ameisensäure vorhanden sein müssen, was aber mit Rücksicht auf deren leichte Verbrennbarkeit und Nachweisbarkeit ausgeschlossen ist. Die 10 C-Atome, die bei der Chromsäure-Verbrennung nicht zu CO_2 werden, entsprechen den 5 Molen titrierter Essigsäure.

Die Anwesenheit von *5 Methyl-Seitenketten* im Capsanthinmolekül ist damit bewiesen.

Digitized by Google

Über die Autoxydation von α-Ketolen in alkalischer Lösung[1]);

von *Arnold Weissberger, Emmerich Strasser, Heinrich Mainz* und *Walter Schwarze.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 18. Dezember 1929.)

Der Verlauf der durch Alkali katalysierten Autoxydation des *Benzoins* ergab eindeutig, daß als mit dem Sauerstoff reagierender Komplex das Reaktionsprodukt aus *einem Mol Benzoin* und *einem Mol Alkali* anzusehen ist.[2])

Ob dabei das undissoziierte $C_{14}H_{11}O_2Me$ oder das Ion $C_{14}H_{11}O_2^-$ in Reaktion tritt[3]), kann nur auf Grund bestimmter Voraussetzungen über den Dissoziationszustand des Alkalis in wäßrig-alkoholischer Lösung entschieden werden. Macht man die plausible Annahme[4]), daß 0,09 n-Kaliumhydroxyd in 79-proc. Alkohol praktisch vollständig dissoziiert ist, eine Verdünnung auf 0,025 n.[5]) seinen Dissoziationsgrad also nur noch wenig ändert, so zeigt der lineare Anstieg der Autoxydations-Geschwindigkeit des Benzoins mit der Alkali-Konzentration, daß es die *Ionen* $C_{14}H_{11}O_2^-$ sind, die mit dem Sauerstoff in Reaktion treten; denn in den alkalischen Benzoinlösungen existieren die Gleichgewichte und gelten die Gleichungen:

$$(1)\qquad \frac{[C_{14}H_{11}O_2^-][H^+]}{[C_{14}H_{12}O_2]} = K_1\,; \qquad (2)\qquad \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_2{}^{6}),$$

[1]) Vorgetragen auf der Tagung der Chemiedozenten an den mitteldeutschen und südostdeutschen Hochschulen in Jena im Oktober 1929.

[2]) A. Weissberger, H. Mainz u. E. Strasser, B. 62, 1942 (1929).

[3]) Für die Gelegenheit zur Diskussion dieser Frage sage ich Herrn Privatdozent C. Wagner, Jena, besten Dank. A. W.

[4]) Vgl. hierzu E. Hägglund, J. Chim. Phys. 10, 212 (1912).

[5]) A. a. O., S. 1946. 1,5 m-Mol KOH in 60 ccm ergeben eine 0,025 n-, 5 m-Mol eine 0,0833 n-Lösung.

[6]) Nimmt man die praktisch vollständige Dissoziation des KOH in der wäßrig-*alkoholischen* Lösung überhaupt an, so kann von der

Digitized by Google

$$(3) \qquad [C_{14}H_{11}O_2^-] = \frac{K_1}{K_2}\,[OH^-]\,\frac{[C_{14}H_{12}O_2]}{[H_2O]}\,.$$

Die Konzentration der Benzoin-Anionen ist also proportional der von OH^-. Da diese aber bei vollständiger Dissoziation des Kaliumhydroxyds dessen Brutto-Konzentration proportional ist, steigt die Konzentration der *Benzoin-Anionen linear mit der Konzentration des Kaliumhydroxyds* an.

Weiter gilt:

$$(4) \qquad \frac{[K^+]\,[C_{14}H_{11}O_2^-]}{[C_{14}H_{11}O_2K]} = K_3$$

und Einführung in (3) ergibt:

$$(5) \qquad [C_{14}H_{11}O_2K] = \frac{K_1}{K_2 \cdot K_3}\,\frac{[C_{14}H_{12}O_2]\,[K^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}\,.$$

Die Konzentration der undissoziierten Moleküle der Benzoin-Alkali-Verbindung ist also dem Produkte der Konzentration der K^+- und OH^--Ionen proportional. Da diese *beiden* Ionenkonzentrationen bei totaler Dissoziation des Kaliumhydroxyds dessen Bruttokonzentration proportional sind, steigt die Konzentration der *undissoziierten Benzoin-Alkali-Verbindung* mit dem *Quadrate* der Bruttokonzentration des Kaliumhydroxyds an.

Mit den experimentellen Ergebnissen steht demnach unter der gemachten Voraussetzung nur die Auffassung in Einklang, daß die *Ionen* des Benzoins mit dem Sauerstoff reagieren.

Damit stimmt auch überein, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit des *Anisoins* bei höheren Alkali-Konzentrationen langsamer als diese ansteigt[1]), wenn man für 0,3 n-Lösungen in 79-proc. Alkohol nicht mehr eine vollständige Dissoziation des Kaliumhydroxyds annimmt.

Die Verringerung der Autoxydationsgeschwindigkeit einer Lösung, die 0,3 m-Mol Benzoin, 4 m-Mol Kaliumhydroxyd und *4 m-Mol Kaliumchlorid* in 60 ccm 79-proc. Alkohol enthält,

---

Anwesenheit des Alkohols bei diesen Betrachtungen abgesehen werden. Vgl. A. Unmack, Ph. Ch. **129**, 349 (1927); **131**, 371 (1928), sowie Anmerkung 3, S. 117 der vorliegenden Abhandlung.

[1]) A. a. O., S. 1946.

Digitized by Google

auf 83 Proc. der neutralsalzfreien Lösung ist ebenfalls als Folge einer Zurückdrängung der Dissoziation des Kaliumhydroxyds zu verstehen.

Mag die Autoxydation des Benzoins aber über ein salzartiges Reaktionsprodukt aus einem Mol Acyloin und einem Mol Alkali oder über seine Ionen verlaufen, für *verschiedene* α-Ketole ist in jedem Falle zu erwarten, daß ihre Autoxydations-Geschwindigkeiten mit ihrer Tendenz zur Salzbildung ansteigen. Theoretisch wäre die letztere in wäßrigen Lösungen durch die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation $R—CO.CH(OH)—R \rightleftharpoons R.CO.CH(O).R^- + H^+$ auszudrücken. Praktisch entziehen sich diese wegen ihrer Kleinheit bei den α-Ketolen der Bestimmung mit den üblichen elektrochemischen oder colorimetrischen Methoden. Bekannt sind aber die Konstanten der *Carbonsäuren*, die sich von den α-Ketolen durch Oxydation unter Sprengung der Äthan-C–C-Bindungen herleiten. Wenn nun die Natur der Radikale R die Acidität der auseinander gezogenen Carboxylgruppe —CO—CH(OH)— in den Acyloinen R.CO .CH(OH).R im gleichen Sinne beeinflußt, wie die der Carboxylgruppe in den Carbonsäuren $R.CO_2H$, so muß sich auch zwischen den Dissoziationskonstanten der Säuren und den Autoxydationsgeschwindigkeiten der entsprechenden α-Ketole eine Beziehung zeigen.

In der folgenden Tab. I sind die untersuchten, nicht in Orthostellung substituierten aliphatischen und aromatischen α-Ketole nach steigenden Autoxydationsgeschwindigkeiten geordnet und die Dissoziationskonstanten der zugehörigen Carbonsäuren aufgeführt.

Neben den Namen[1]) und Formeln der α-Ketole[2]) stehen unter $\bar{K}_{20}$

[1]) Gemischte Acyloine (R.CO.CHOH.R′) werden in der Literatur durch Zusammensetzung der abgekürzten Radikalbezeichnungen und Anhängung der Endsilbe -oin an diejenige des der Carbonylgruppe benachbarten Radikales [E. Fischer, A. 211, 228 (1882); Chr. Hörbye, Diss. Dresden 1917], als substituierte Benzoine [Beilstein VIII, 166] und als substituierte Carbinole [K. v. Auwers u. O. Jordan, Bio. Z. 144, 3 (1924)] benannt. Wir wenden die letztere Bezeichnungsweise wegen ihrer Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit an.

[2]) Die Darstellungsmethoden der untersuchten, bereits beschriebenen Stoffe sind in den Fußnoten unter Zusatz der von uns beobachteten

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.		$\bar{K}_{10}.10^3$	$\bar{K}_{20}.10^3$	$\frac{\bar{K}_{20}}{\bar{K}_{10}}$	k (R)	k (R′)	k (R) .k (R′).10^{10}	$\frac{\bar{K}_{20}}{k\,(R).k\,(R').10^{-7}}$
1	n-Butyroin[1])	0,93	2,1	2,25	$1,5\ .10^{-5}$	$1,5\ .10^{-5}$	2,25	0,93
2	p-N-Dimethylaminophenyl-benzoyl-carbinol[2])	2,55	9,7	3,82	$9,4\ .10^{-6}$	$6,6\ .10^{-5}$	6,2	1,51
3	p-N-Dimethylaminophenyl-p-chlorbenzoyl-carbinol[3])	11,1	32	2,81	$9,4\ .10^{-6}$	$9,3\ .10^{-5}$	8,74	3,16
4	p,p′-Diäthoxy-benzoin*)	15,6	49	3,12	—	—	—	—
5	p,p′-Dimethoxy-benzoin[4]) . . .	17,4	61	3,5	$3,2\ .10^{-5}$	$3,2\ .10^{-5}$	10,24	5,95
6	p,p′-Di-isopropyl-benzoin[5]) . . .	38,4	98	2,55	$5,2\ .10^{-5}$	$5,2\ .10^{-5}$	27,04[11])	3,62
7	p,p′-Dimethyl-benzoin[6])	41,7	101	2,44	$4,33.10^{-5}$	$4,33.10^{-5}$	18,75	5,45
8	m,p,m′,p′-Di-methylendioxy-benzoin[7])	42,4	108	2,55	$4,5\ .10^{-5}$	$4,5\ .10^{-5}$	20,25	5,33
9	Phenyl-p-methylbenzoyl-carbinol*)	54	146	2,70	$6,6\ .10^{-5}$	$4,33.10^{-5}$	28,38	5,03
10	p-Methylphenyl-benzoyl-carbinol*)	66	190	2,88	$4,33.10^{-5}$	$6,6\ .10^{-5}$	28,38	6,65
11	Benzoin[8])	97	270	2,78	$6,6\ .10^{-5}$	$6,6\ .10^{-5}$	43,56	6,2
12	m,m′-Dimethoxy-benzoin[9]) . . .	108	328	3,04	—	—[12])	—	—
13	Phenyl-p-chlorbenzoyl-carbinol*) .	258	674	2,61	$6,6\ .10^{-5}$	$9,3\ .10^{-5}$	61,38	11,0
14	p-Chlorphenyl-benzoyl-carbinol*) .	330	770	2,34	$9,3\ .10^{-5}$	$6,6\ .10^{-5}$	61,38	12,5
15	p,p′-Dichlorbenzoin[10])	668	ca. 1500	—	$9,3\ .10^{-5}$	$9,3\ .10^{-5}$	86,49	—

[1]) L. Bouveault u. R. Loquin, Bl. (3) **35**, 638 (1906).
[2]) H. Staudinger u. E. Hene, B. **46**, 3537 (1913), 159—160,5° u. 161,5—163° k.
[3]) Wie [2]). 127—128° u. [4]) M. Bösler, B. **14**, 326 (1881), 111—112° u.
[5]) Wie [4]). 98—99° u. Daß alter Cuminaldehyd sich auch nach Destillation nicht kondensieren läßt [H. Biltz u. C. Stallbaum, A. **339**, 294 (1905)] liegt an dessen Gehalt an Cuminsäure, die bei der Destillation mit übergeht.
[6]) L. Gattermann, A. **347**, 364 (1906), 87—88° u. [7]) L. Perkin, Soc. **59**, 164 (1891), 117—118° u.
[8]) Th. Zincke, A. **198**, 150 (1879), 136—137° u. 137,6—138,6 k.
[9]) A. Schönberg u. W. Malchow, B. **55**, 3752 (1922), 54—55°.
[10]) A. Hantzsch u. W. A. Glower, B. **40**, 1519 (1907). [11]) Vgl. Anm. 2, S. 116.
[12]) Die Dissoziationskonstante der m-Methoxybenzoesäure ist nicht bekannt. Der Vergleich der Ostwaldschen Konstanten der m- und p-Oxybenzoesäuren ($8,3.10^{-5}$; $2,9.10^{-5}$) und der p-Methoxybenzoesäure ($3,2.10^{-5}$) läßt aber erwarten, daß die m-Methoxybenzoesäure stärker als Anissäure ist, womit die hohe Autoxydationsgeschwindigkeit des m,m′-Dimethoxybenzoins übereinstimmt.

Digitized by Google

die Mittelwerte[1]) der auf die in unserer ersten Abhandlung mitgeteilte Weise bei 20,0 ± 0,1°, jedoch mit Rücksicht auf die zum Teil sehr raschen Reaktionen bei Schüttelgeschwindigkeiten von 250 Touren pro Minute gemessenen Autoxydationsgeschwindigkeiten von Lösungen, die in 60 ccm 79-proc. Alkohol 0,4 m-Mol Acyloin und 3 m-Mol Kaliumhydroxyd enthielten. Unter $\bar{K}_{10}$ stehen die entsprechenden Werte für eine Temperatur von 10,0 ± 0,1°. Unter k(R) bzw. k(R') finden sich die im Landoldt-Börnstein oder Beilstein für 25° angegebenen Ostwaldschen Konstanten *wäßriger* Lösungen der Säuren RCO_2H bzw. $R'CO_2H$, die aus den Acyloinen durch Oxydation (vgl. oben) entstehen und unter k(R).k(R') deren Produkte.

Der Fehler in den Werten für $\bar{K}$ bei mittleren Autoxydationsgeschwindigkeiten ($K.10^3 > 700$) ist nach den Einzelwerten der Versuche sowie auf Grund des Vergleichs der Mittelwerte aus mehreren Versuchen mit denjenigen der einzelnen auf höchstens ± 2,5 Proc. zu schätzen. In den meisten Fällen dürfte er geringer sein, bei sehr raschen Reaktionen ($K.10^3 > 700$) aber kann er, schon wegen eines möglichen Einflusses der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes, diesen Wert übersteigen.

Die nicht in Orthostellung substituierten α-Ketole ordnen sich nach ihren Autoxydationsgeschwindigkeiten mit nur einer Ausnahme[2]) in der gleichen Reihenfolge an, wie die zugehörigen Säuren nach ihren elektrochemisch bestimmten Dissoziationskonstanten bzw. deren Produkten.

---

unkorrigierten (u) und wo die Korrektur mindestens 1 Grad beträgt, nach E. Berl u. A. Kullmann [B. 60, 811 (1927)] korrigierten (k) Schmelzpunkte zitiert, diejenigen der neu dargestellten Verbindungen am Schlusse der Arbeit angegeben, worauf *) verweist.

[1]) Berechnung vgl. B. 62, 1945 (1929).

[2]) Diese Ausnahme beim p,p'-Diisopropyl-benzoin (Cuminoin) könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Dissoziationskonstante der Cuminsäure wegen deren geringer Löslichkeit sowohl von Wi. Ostwald [Ph. Ch. 3, 271 (1889)] wie von S. Bodforss [Ph. Ch. 102, 43 (1922)] zu hoch gefunden wurde. Dafür spricht auch, daß E. Salm [Ph. Ch. 63, 103 (1908)] mit Hilfe von Indicatoren für diese Säure einen niedrigeren Wert als den in Tab. I angeführten von $5{,}2.10^{-5}$ und zwar $3{,}35.10^{-5}$ fand, während seine sonstigen Messungen mit den elektrochemischen auf wenige Prozente übereinstimmende Werte für die Dissoziationskonstanten ergeben. Nach unseren Ergebnissen ist der Wert für k auf $4{,}2.10^{-5}$ zu schätzen.

Digitized by Google

Natur und Stellung der Substituenten beeinflussen also die Autoxydierbarkeit dieser Acyloine, d. h. ihre Aciditäten im gleichen Sinne wie die Aciditäten der substituierten Carbonsäuren. Dabei ist es aber nicht ganz gleichgültig, ob der Substituent in den der Carbonylgruppe oder den der Hydroxylgruppe benachbarten Benzolring eingeführt ist; denn, wie der Vergleich des Phenyl-p-methylbenzoyl-carbinols (9) mit dem p-Methylphenyl-benzoyl-carbinol (10) und der des Phenyl-p-chlorbenzoyl-carbinols (13) mit dem p-Chlorphenyl-benzoyl-carbinol (14) zeigt, wird dadurch die Stärke des Substitutionseffektes, wenn auch nur in geringem Maße, beeinflußt.

Die Beziehung zwischen der Wirkung der Substituenten auf die Autoxydationsgeschwindigkeiten der Ketole und auf die Aciditäten der „zugehörigen" Säuren[1]) läßt sich aber noch strenger erfassen. Dazu ist zu bedenken, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit des Benzoins der Konzentration eines Reaktionsproduktes aus 1 Mol Acyloin und 1 Mol Alkali proportional ist, und zu erörtern, wie sich deren Konzentrationen mit den — direkt nicht meßbaren — Dissoziationskonstanten *verschiedener* Acyloine ändern.

Die Bildung der binären Acyloin-Alkaliverbindung ist die Umkehrung einer Hydrolyse mit den Gleichgewichten:

$$\text{I}\quad AcMe \rightleftharpoons Ac^- + Me^+ \qquad \text{II}\quad AcH^{2}) \rightleftharpoons Ac^- + H^+$$

$$\text{III}\quad MeOH \rightleftharpoons Me^+ + OH^- \qquad \text{IV}\quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^{-3})$$

$$\text{V}\quad Me^+ + Ac^- + H_2O \rightleftharpoons AcH + MeOH$$

---

[1]) Anschauungen über den Zusammenhang von Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten siehe bei H. v. Euler, Z. f. Physik **16**, 54 (1923); H. v. Euler u. A. Ölander, Ph. Ch. **131**, 107 (1927); A. Skrabal, Ph. Ch. **3**, 247 (1929); M. **51**, 93 (1929).

[2]) AcH = Acyloin.

[3]) Die Ionen des Alkohols werden auch hier vernachlässigt. Daß die Alkoholyse des Acyloinsalzes tatsächlich gegenüber seiner Hydrolyse von untergeordneter Bedeutung ist, zeigt die Steigerung der Autoxydationsgeschwindigkeit des Benzoins mit der Erhöhung der Alkoholkonzentration der Lösungen. (Weissberger, Mainz u. Strasser, a. a. O. u. zwar S. 1947.)

Digitized by Google

und den dazu gehörigen Konstanten K_1 bis K_5. Dann ist

$$K_5 = \frac{K_4}{K_2 . K_3}\ ^{1)}.$$

Darin ist K_4 und wegen des Überschusses an Alkali und der geringen elektrolytischen Dissoziation der Acyloine, ganz abgesehen von speziellen Annahmen über den Dissoziationszustand des Alkalis, auch K_3 unabhängig von der Natur der Acyloine. Es ist also die Dissoziationskonstante des Acyloins

$$K_1 = \alpha \cdot \frac{[Me^+]\,[Ac^-]}{[AcH]\,[MeOH]}, \quad \text{worin } \alpha = \frac{K_4}{K_2}.$$

D. h. da $[Me^+]$, [MeOH] und [AcH] praktisch konstant sind, sind die Konzentrationen der Anionen der Acyloine deren Dissoziationskonstanten proportional und das gleiche gilt, da Me^+ in konstantem Überschusse vorhanden ist, auch für die Konzentrationen der undissoziierten Acyloin–Alkaliverbindungen.

Es ist also in jedem Falle **Proportionalität** *zwischen den Autoxydationsgeschwindigkeiten und den Dissoziationskonstanten der Acyloine zu erwarten.*

Die Spalte 7 der Tabelle I läßt innerhalb eines ziemlich weiten Gebietes *Proportionalität* zwischen den Autoxydationsgeschwindigkeiten der Ketole und den *Produkten der Dissoziationskonstanten der zugehörigen Säuren* erkennen. Danach scheinen in Übereinstimmung mit der formalen Ähnlichkeit der $COOH^-$- und der CO-CHOH-Gruppe die Dissoziationskonstanten der α-Ketole den Produkten der Dissoziations-Konstanten der gleich substituierten Säuren proportional zu sein. Die Substituenten üben also auf die Dissoziationskonstanten beider Verbindungstypen *relativ* die gleichen Einflüsse aus, obwohl die Absolutwerte der Konstanten beider Reihen außerordentlich verschieden sind.

Eine Komplikation dieser einfachen Verhältnisse war bei den in *Ortho-Stellung* substituierten aromatischen Acyloinen wegen des *sterischen Einflusses der Substituenten* zu erwarten. Andererseits schien die Untersuchung derartiger Verbindungen deshalb wichtig zu sein, weil die Beziehung zwischen Dissoziationskonstanten der gleichsubstituierten Carbonsäuren und Autoxydationsgeschwindigkeiten der Acyloine bei ihnen ein tieferes Eindringen in

[1]) W. Nernst, Theor. Chemie, 11.—15. Aufl. Stuttgart 1926. S. 606.

Digitized by Google

gestattet als bei anderen Reaktionen.

Tabelle II zeigt in der gleichen Anordnung wie Tabelle I die an ortho-substituierten Benzoinen gemessenen Autoxydationsgeschwindigkeiten und, soweit sie bekannt sind, die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Säuren.

Tabelle II.

Nr.		$\bar{K}_{10} \cdot 10^3$	$\bar{K}_{20} \cdot 10^3$	$\frac{\bar{K}_{20}}{\bar{K}_{10}}$	k (R)	k (R′)	k (R). k (R′). 10^{10}	$\bar{K}_{20} \cdot 10^3$ ber.
16	o,o′-Diäthoxy-benzoin*)	3,6	12,2	3,39	—	—	—	—
17	o,o′-Dimethoxy-benzoin[1]) . . .	12,4	34	2,74	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	67,24	370
18	o-Äthoxyphenyl-benzoyl-carbinol*)	43,5	114	2,62	—	—	—	—
19	Phenyl-o-methyl-benzoyl-carbinol[2])	49,6	143	2,88	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$	80,52	443
20	Phenyl-o-äthoxy-benzoyl-carbinol*)	88,4	218	2,46	—	—	—	—
21	o-Methylphenyl-benzoyl-carbinol*)	191	433	2,26	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	80,52	443
22	o,o′-Dichlor-benzoin*)	510	> 1250	> 2,35	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	16900	93000

Die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion hängt von drei Faktoren ab. Sie ist proportional der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle. Diese Zusammenstöße müssen ferner, um zur Reaktion zu führen, so erfolgen, daß dabei die empfindlichen Bezirke der Moleküle aufeinandertreffen und schließlich müssen sich die Moleküle energetisch in einem reaktionsfähigen Zustande befinden, aktiviert sein.

---

[1]) J. C. Irvine, Soc. 79, 669 (1901), 99—100° u.

[2]) Al. Mc Kenzie, G. Martin u. H. G. Rule, Soc. 105, 1585 (1914), 108—109° u.

Digitized by Google

Substituenten in der Nähe der reaktionsfähigen Bezirke können den Zugang zu diesen verengern. Eine durch die Substitution bedingte Herabsetzung der Reaktionsgeschwindgkeit ist aber nur dann ein exaktes Maß für diese Verengerung, *die sterische Hinderung*, wenn Stoßzahl und Zahl der aktivierten Moleküle der substituierten und der nicht substituierten Verbindungen bei gleichen äußeren Bedingungen identisch sind. Für die Stoßzahl ist diese Voraussetzung praktisch erfüllt, dagegen kann sich die Zahl der aktivierten Moleküle mit der Substitution wie der Einfluß paraständiger Substituenten auf die Autoxydationsgeschwindigkeiten der Acyloine zeigt, ändern. Ein Vergleich der Geschwindigkeit, mit der eine Verbindung A mit B reagiert, mit der Reaktionsgeschwindigkeit der substituierten Verbindung A′ mit B kann deshalb kein exaktes Maß für die sterische Beeinflussung der Reaktion liefern. Dieses ist u. E. für Reaktionen *in Lösungen* nur zu gewinnen, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aus anderen Daten berechnen lassen, wie das bei der Autoxydation der Acyloine der Fall ist.

Nimmt man für den Quotienten

$$\frac{\overline{K}_{20}}{k(R) \cdot k(R') \cdot 10^7}$$

einen mittleren Wert von 5,5 an, so berechnen sich die Autoxydationsgeschwindigkeiten unter unseren Versuchsbedingungen nach der Gleichung $\overline{K}_{20} = 5{,}5 \cdot k(R) \cdot k(R) \cdot 10^7$. Die so für die orthosubstituierten Acyloine gefundenen Werte finden sich unter $\overline{K}_{20}$ ber. in der letzten Spalte der Tabelle II. Der sterische Effekt der beiden Chloratome verringert, wie der Vergleich der berechneten und der gefundenen Werte zeigt, die Autoxydationsgeschwindigkeit des o,o′-Dichlorbenzoins (22) auf 1,4 Proc., der der beiden Methoxylgruppen diejenige des o,o′-Dimethoxybenzoins (17) auf 9,2 Proc. der berechneten Werte. Die noch weitergehende Verringerung der Reaktionsfähigkeit des o,o′-Diäthoxybenzoins (128), dessen Reaktionskonstante nur ein Drittel derjenigen des o,o′-Dimethoxybenzoins beträgt, während die

Digitized by Google

Autoxydations-Geschwindigkeiten der entsprechenden Paraverbindungen nur wenig voneinander abweichen, entspricht der Erwartung einer vermehrten sterischen Hinderung infolge der größeren Raumerfüllung der Äthylgruppe.

Bei den nur in *einem Benzolkern in Orthostellung substituierten* Benzoinen ist im Durchschnitt ebenfalls eine Herabsetzung der Autoxydationsgeschwindigkeiten gegenüber den auf Grund der Dissoziationskonstanten der zugehörigen Säuren zu errechnenden festzustellen.

Es darf aber daraus, daß das *o-Methylphenyl-benzoyl-carbinol* (18) rascher reagiert als das *Phenyl-o-methyl-benzoyl-carbinol* (19) nicht geschlossen werden, ortho-ständige Substituenten in den der CO-Gruppe benachbarten Benzolringen hinderten die Autoxydation wirksamer als bei Einführung in den der CHOH-Gruppe benachbarten Kern. Denn die auf S. 116 erwähnte Verschiebung der Reaktionsfähigkeit monosubstituierter Benzoine liegt bei den mono-Chlorbenzoinen (13, 14) (deren Substituent ebenso wie die orthoständige Methylgruppe die Acidität der Benzoesäure *erhöht*) in Richtung einer Steigerung der aktivierenden Wirkung bei Einführung in den der CHOH-Gruppe benachbarten Benzolring. Ein analoger Einfluß kann sich der Differenzierung der beiden *o-Methylbenzoine* durch Abhängigkeit der sterischen Hinderung von der Stellung des substituierten Ringes überlagern, indem er sie je nach deren Vorzeichen verstärkt oder schwächt, oder sogar überkompensiert. Deshalb ist der obige Schluß aus der Reihenfolge der Autoxydationsgeschwindigkeiten nicht zu ziehen, um so weniger als bei den beiden *o-Äthoxybenzoinen* mit ihren sehr großen Substituenten gerade das in dem der CHOH-Gruppe benachbarten Ringe substituierte Isomere nur etwa halb so schnell wie das andere reagiert.

W. Hückel[1]) hat vorgeschlagen, zur Ermittlung des sterischen Effektes aus dem *Temperaturkoeffizienten* der Reaktionsgeschwindigkeit die Aktivierungswärme q und mit dieser dann nach der Formel $\alpha = K \cdot e^{\frac{q}{RT}}$ die Aktionskonstanten α zu berechnen. K ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbst. Eine Abnahme der Aktionskonstante zeigt dann eine Verengerung der zur reaktionsfähigen Gruppe führenden Wege oder eine Verminderung der Zahl dieser Wege an.

Unsere Versuche ergeben aber auch bei bedeutender sterischer Hinderung keine Verringerung der Aktionskon-

[1]) B. **61**, 1517 (1928).

Digitized by Google

stanten im Zusammenhang mit der sterischen Hinderung. Das zeigt bereits die Übereinstimmung der Temperaturkoeffizienten bei ungehinderten und sterisch gehinderten α-Ketolen gleicher Autoxydationsgeschwindigkeiten; denn in die Gleichungen zur Berechnung von α gehen nur diese beiden Größen ein.

Ein solcher Zusammenhang ist aber auch nicht unbedingt zu erwarten, z. B. nicht im folgenden, hier interessierenden Falle. Wir *erschweren* im Molekül A durch Substituenten den Zugang zu dem für eine Reaktion mit dem Molekül B geeigneten empfindlichen Bezirk *s* und verringern so, bei gleicher Zahl der Zusammenstöße *A B*, die Zahl der Stöße vom *B* auf *s*, und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Ferner *erhöhen* wir den Prozentsatz der aktivierten Moeküle, in unserem Falle, wo er mit der Dissoziationskonstante der Acyloine steigt, z. B. durch die Einführung negativer Gruppen in Parastellung oder infolge der negativen Natur der orthoständigen sterisch hindernden Substituenten selbst und *kompensieren durch die Vermehrung der aktiven Moleküle den Effekt der sterischen Hinderung* auf die Geschwindigkeit der Reaktion.[1])

Steigern wir jetzt die *Temperatur*, bei der die Reaktion zwischen *A* und *B* sich vollzieht, so bleibt — abgesehen von zu vernachlässigenden Einflüssen der Wärmebewegung, der Änderung der Viscosität des Mediums usw. — die Zahl der Stöße *B s* für ungehinderte und sterisch gehinderte Moleküle unverändert und identisch. Dagegen vermehrt sich bei positiver Aktivierungswärme der Prozentsatz der aktivierten Moleküle und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Sind die Aktivierungswärmen ungehinderter und gehinderter Moleküle gleich[2]) und die relativen Konzentrationen der ak-

[1]) Übertrifft die Erhöhung des Prozentsatzes der aktiven Moleküle durch die orthoständigen Substituenten die Verminderung der Zahl der Zusammenstöße in den empfindlichen Bezirken (*B*, *s*), so können auch orthoständige Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit einer Verbindung erhöhen. Zusatz bei der Korrektur: Wie uns Herr Prof. G. Reddelien mitteilt, hat er gemeinsam mit Herrn Dr. Bach Beispiele hierfür kürzlich bei der Diazotierung aromatischer Amine aufgefunden.

[2]) Verschiedene Molekülsorten, die die gleichen Aktivierungswärmen für ihre Reaktion mit einer anderen Molekülsorte besitzen,

Digitized by Google

tivierten Moleküle entsprechend der Theorie von S. Arrhenius klein (so daß keine Sättigungserscheinungen auftreten), so sind auch die *Temperaturkoeffizienten* identisch. Da aber infolge der Kompensation auch die *Reaktionsgeschwindigkeiten* beider Verbindungen gleich sind, sind es die *Aktionskonstanten* ebenfalls, in denen unter diesen Umständen *die sterische Hinderung nicht zum Ausdruck kommt.*

Die in Tabelle II verzeichneten α-Ketole sind nun sämtlich sterisch durch Gruppen gehindert, die die Dissoziationskonstanten der zugehörigen Carbonsäuren, also die Reaktionsfähigkeit der Acyloine erhöhen. Sie können also zu den Verbindungen mit mehr oder weniger kompensierter sterischer Hinderung gehören, bei denen die Aktionskonstanten dem sterischen Effekt gegenüber unempfindlich sind.[1])

Zu einer Aussage über den *rein* sterischen Effekt von Substituenten gelangt man bei Reaktionen in Lösungen nur dann, wenn sich die bei bestimmten Substituenten zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeiten aus anderen Daten unter Ausschluß jenes Effektes berechnen lassen, wie das beim o,o'-Dimethoxybenzoin und dem o,o'-Dichlorbenzoin gezeigt wurde.

Tab. III gibt schließlich die Ergebnisse der Autoxydation der beiden isomeren *Benzfuroine* und des *Furoins* selbst wieder.

Die enormen Geschwindigkeiten, mit denen *Furoin* und *α-Furyl-benzoyl-carbinol* reagieren, stimmen mit den Er-

---

brauchen deshalb unter gleichen äußeren Bedingungen durchaus nicht die gleichen Prozentsätze aktivierter Moleküle aufzuweisen; denn die Lage des Gleichgewichtes zwischen aktivierten und nicht aktivierten Molekülen ist nur für mechanisch ähnliche Gase sehr angenähert durch die Aktivierungswärmen allein bestimmt. Befinden sich die Moleküle aber in Lösungen in Wechselwirkung mit den Molekülen des Solvens oder setzt wie in unserem Falle die Aktivierung gar eine elektrolytische Dissoziation voraus, so ist der Bruchteil der aktivierten Moleküle keineswegs durch die Aktivierungswärmen allein bestimmt.

[1]) Unter diesen Umständen erübrigt sich die spezielle Deutung, die Aktionskonstanten seien gegenüber der sterischen Hinderung deshalb unempfindlich, weil nicht die Acyloine, sondern das Alkali oder der Sauerstoff thermisch aktiviert werden.

Digitized by Google

Tabelle III.

Nr.		$\bar{K}_{10} \cdot 10^3$	$\bar{K}_{20} \cdot 10^3$	$\frac{\bar{K}_{20}}{\bar{K}_{10}}$	k (R)	k (R')	$k(R) \cdot k(R') 10^{-10}$
23	Phenyl-α-furoyl-carbinol[1]) . . .	77,4	193	2,49	$6.6.10^{-4}$	$7.6.10^{-5}$	501,6
24	Furoin[2])	ca. 3400	>7000		$7.6.10^{-4}$	$7.6.10^{-4}$	577,6
25	α-Furyl-benzoyl-carbinol[3]) . . .	ca. 4400	>7000		$7.6.10^{-5}$	$6.6.10^{-4}$	501,6

wartungen auf Grund der Dissoziationskonstanten überein. Es ist aber auffallend, daß das *α-Furyl-benzoyl-carbinol* bei 10°, wo sich diese Aussage mit Sicherheit machen läßt, sich schneller autoxydiert als das *Furoin*, das doch *zwei* acidiffizierende Furanringe enthält. Man muß geradezu annehmen, daß das Furylradikal, wenn es auf der Seite der Carbonylgruppe steht, die Autoxydierbarkeit des Acyloins nicht vermehrt, sondern sie gegenüber derjenigen der entsprechenden Phenylverbindung verringert. Das bestätigt der Befund am *Phenyl-α-furoyl-carbinol*, dem Benzfuroin von E. Fischer, das weniger autoxydabel ist als das Benzoin selbst. Die Einheitlichkeit dieser Verbindung ist bezweifelt[4]) und angenommen worden, daß sie das isomere Furyl-benzoyl-carbinol oder Furoin im Gemische mit Benzoin enthalte. Die Anwesenheit jener beiden rasch autoxydablen Verbindungen ist nach unseren Ergebnissen bei der bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (136,5—137,5° u. 138,1—139,1° k) aus Alkohol umkrystallisierten Verbindung ausgeschlossen; denn sie hätte eine sehr rasche Sauerstoffabsorption am Anfange der Reaktion und ein Sinken der Konstanten im Laufe der Versuche bedingt, was nicht beobachtet wurde.

[1]) E. Fischer, A. 211, 214 (1882) 136,5—137,5 u. 138,1—139,1 k.

[2]) Wie 2, 135—136° u. 136,6—137,6° k.

[3]) Y. Asahina u. M. Terasaka, Journ. Pharm. Soc. Japan Nr. 494, 19 (1923); C. 1923, III, 434. 118,5° u.

[4]) H. Greene, Soc. 1926 I, 328 u. zwar 331.

Digitized by Google

Messungen.

Die Messungen der Autoxydationsgeschwindigkeiten wurden wie in unserer 1. Mitteilung angegeben ist vorgenommen, jedoch bei Schüttelgeschwindigkeiten von 250 Touren pro Minute. Die Ente wurde durch einen Metallkorb geschützt. Ferner haben wir die Niveaubirne der Bürette durch ein Rohr ersetzt, das mit einem Mantel umgeben ist, durch den ebenfalls das Wasser des Thermostaten geleitet wird.

Die folgenden Einzelwerte einiger Versuche sollen einen Anhalt zur Beurteilung der Konstanz der *K*-Werte geben. Platzmangel verbietet es, die Zahl dieser Belege zu vergrößern, sie stehen für alle Versuche bei dem an erster Stelle genannten Autor zur Verfügung.

Die Abkürzungen haben dieselben Bedeutungen wie in unserer 1. Mitteilung.

Solvens 60 ccm 79-proc. Alkohol: 250 T. p. M. Schüttelgeschwindigkeit.

Temp. 10,0° ± 0,1°.

p-N-Dimethylaminophenyl-benzoyl-carbinol, 0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,31	x_e 0,5	a_r 8,8
t	x	$K.10^3$
29	0,5	2,04
127	2,4	2,54
179	3,3	2,60
272	4,3	2,50
389	5,3	2,52
481	6	2,43

p,p'-Dimethoxy-benzoin, 0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,25	x_e 0,2	a_r 9,2
t	x	$K.10^3$
9,75	1,5	18,0
21,75	3,1	17,5
29,75	4	17,6
40,75	5	17,5
51,75	6	18,3
62,75	6,6	17,8

Phenyl-o-äthoxybenzoyl-carbinol, 0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,75	x_e 0,4	a_r 8,2
t	x	$K.10^3$
1,25	0,9	89,5
3,25	2,1	87,3
5,75	3,2	89,9
9,75	4,9	88,1
11,75	5,5	88,6
14,75	6,7	83,6

p-Methylphenyl-benzoyl-carbinol, 0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 1,5	x_e 0,5	a_r 8,3
t	x	$K.10^3$
2,5	1,3	65
4,5	2,3	68
8,5	3,8	67
14,5	5,3	65
19,5	6,2	64
28,5	7,3	64

Digitized by Google

Temp. 20,0° ± 0,1°.

p,p'-Diisopropyl-benzoin,
0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,75 t	x_e 0,3 x	a_r 8,2 $K.10^3$
1,25	1	102
2,75	2	102
4,25	2,9	99
6,25	3,9	101,5
8,25	4,7	101
14,25	6,3	99

p,p'-Dimethyl-benzoin,
0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,75 t	x_e 0,5 x	a_r 9,2 $K.10^3$
2,25	1,9	99
4,25	3,2	97
6,75	4,7	101
9,25	5,8	102
11,25	6,5	103
20,50	7,7	102

m,m'-Dimethoxy-benzoin,
0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,25 t	x_e 0,5 x	a_r 8,6 $K.10^3$
0,5	1,3	316
1,0	2,5	329
1,75	3,9	337
2,75	5,1	309
3,75	6,1	308
5,75	7,4	313

p-Chlorphenyl-benzoyl-carbinol,
0,4 m-Mol; KOH 3 m-Mol.

t_e 0,166 t	x_e 0,5 x	a_r 9,0 $K.10^3$
0,33	7,3	732
0,50	6,3	770
0,83	4,9	772
1,166	3,9	745
1,66	2,7	745
2,83	1,1	754

Präparate.

p,p'-Diäthoxybenzoin (4).[1]) 20 g p-Äthoxybenzaldehyd, gelöst in 24 g Alkohol und 16 g Wasser und mit 4 g Kaliumcyanid versetzt, wurden 2 Stunden und nach erneuter Zugabe von 4 g Kaliumcyanid weitere 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde in mit Essigsäure angesäuertes Eiswasser gegossen, mit Benzol aufgenommen und dieses sowie unveränderter Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen, der nicht krystallisierende Rückstand in benzolischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und durch Zutropfen von Ligroin gefällt. Feinkrystalline Masse. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol (1,6 g = 8-proc. der Theorie). Farblose Krystalle. Schmelzp. 86—87°.

Oxydation mit Fehlingscher Lösung führt in das p,p'-Diäthoxybenzil[2]) über Schmelzp. 148—149° u. 150—151° k.

Phenyl-p-methylbenzoyl-carbinol (9). Der Darstellung nach Al. McKenzie, G. Martin und H. G. Rule[3]) nach der Methode von C. Béis[4]) (Reaktion von Mandelsäureamid mit Grignardverbindungen) ist diejenige durch Umsetzung von Mandelsäurenitril mit p-Methylphenyl-

[1]) Nummer des Stoffes in den Tabellen.
[2]) D. Vorländer, B. **44**, 2465 (1911) Schmelzp. 149° u.
[3]) Soc. **105**, 1583 (1914). [4]) C. r. **137**, 575 (1903).

Digitized by Google

magnesiumbromid wegen der besseren Ausbeute, rascheren Ausführung und größeren Reinheit des Rohproduktes vorzuziehen.[1]) Zur Darstellung anderer Acyloine wurde diese Reaktion von D. Gauthier[2]), M. Tiffeneau u. J. Levy[3]) und Y. Asahina u. M. Terasaka[4]) angewendet. Wir geben unsere Arbeitsweise wegen ihrer besseren Ergebnisse im folgenden genau an.

Eine nach A. Albrecht[5]) aus 10,6 g Benzaldehyd, 13 g Kaliumcyanid, 11 g Amoniumchlorid und 60 ccm Äther dargestellte ätherische Lösung von *Benzaldehyd-cyanhydrin* wurde nach dem *Trocknen mit Chlorcalcium* unter *Eiskühlung* innerhalb von 3 Minuten zu einer Grignardlösung aus 58 g Bromtoluol, 8 g Magnesium und 160 ccm Äther gegeben[6]) und die Mischung nach dem Aufhören der heftigen Reaktion *15 Minuten auf dem Wasserbade* gekocht. Dann wurde auf etwa 125 g Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert, und die ätherische Schicht *sofort abgetrennt.* Das Acyloin scheidet sich aus der wäßrigen Schicht im Verlaufe von $^1/_2$—1 Stunde wohl infolge der langsamen hydrolytischen Spaltung eines säurelöslichen Primärproduktes R.CHOH.CNH.R fast rein ab (10,5 g, das sind 46-proc. der Theorie, bezogen auf den Aldehyd). Umkrystallisiert aus 50-proc. Alkohol. Schmelzp. 109—110° u.

p-Methylphenyl-benzoyl-carbinol (10), wie 9 aus 10 g Toluylaldehyd, 13 g Kaliumcyanid, 11 g Ammonchlorid, 58 g Bromtoluol, 8 g Magnesium. Ausbeute 4,5 g, das sind 24 Proc. der Theorie. Farblose Krystalle. Schmelzp. 116—117° u.

Phenyl-p-chlorbenzoyl-carbinol (13), analog aus 10,6 g Benzaldehyd, 13 g Kaliumcyanid, 11 g Ammonchlorid, 60 g p-Chlorbrombenzol, 7,3 g Magnesium. Ausbeute 4,2 g, das sind 17 Proc. der Theorie. Farblose Nadeln. Schmelzp. 88—89° u.

[1]) Die Methode der gemischten Acyloinkondensation mit Cyanid als Katalysator, die besonders von Th. Ekecrantz u. A. Ahlquist (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3, 13, 1 (1908); Chr. Hörbye, Dissertation, Dresden 1917 und in letzter Zeit von K. Brass [Z. Ang. 42, 602 (1929)] studiert wurde, haben wir nicht angewendet, da sie nicht von vornherein eine Garantie für die Konstitution des entstehenden Produktes bietet und mit ihr jeweils nur das eine „metamere" monosubstituierte Benzoin zugänglich ist.

[2]) C. r. 152, 1100, 1259 (1911). [3]) Bl. (4) 37, 1247 (1925).

[4]) Journ. Pharm. Soc. Japan Nr. 494, 19 (1923); C. 1923 III, 434.

[5]) B. 49, 1382 (1916). Bei dieser Darstellung des Cyanhydrins treten die farbigen Zersetzungsprodukte, die Tiffeneau u. Levy für den ungünstigen Verlauf der Umsetzung von Benzaldehydcyanhydrin mit Grignardverbindungen bei der Darstellung gemischt aliphatisch-aromatischer Acyloine verantwortlich machen, nicht auf.

[6]) Auf 1 Mol Aldehydcyanhydrin sind etwa 3 Mole Grignardverbindung und nicht, wie Asahina u. Terasaka wohl versehentlich angeben, die Komponenten im umgekehrten Verhältnis anzuwenden.

Digitized by Google

p-Chlorphenyl-benzoyl-carbinol (*14*), aus 15 g p-Chlorbenzaldehyd, 14,5 g Kaliumcyanid, 12,1 g Ammonchlorid, 47 g Brombenzol, 7,6 g Magnesium. Ausbeute 8,6 g, das sind 32 Proc. der Theorie. Farblose Nadeln. Schmelzp. 110—111° u.

o,o'-Diäthoxybenzoin (*16*). 39 g Salicylaldehyd-äthyläther wurden in 160 ccm 60-proc. Alkohol mit 12 g Kaliumcyanid 2 Stunden und nach erneuter Zugabe von 12 g Kaliumcyanid weitere 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abkühlen mit Eis gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche mikrokrystalline Masse mit unscharfen Schmelzpunkten um 65 und 140°. Ihre fraktionierte Krystallisation aus Äther ergab als leicht löslichen Anteil die gesuchte Verbindung. Nach Umkrystallisation aus Alkohol 2 g farblose Nadeln. Schmelzp. 68,5—69°. Die schwer löslichen Fraktionen lieferten 5,5 g rein weiße Kristalle vom Schmelzp. 161°, die mit Schwefelsäure die Reaktion des o,o'-Diäthoxybenzils[1]) zeigten. Aus den mittleren Fraktionen und dem Filtrat des Reaktionsgemisches wurden nach Abblasen des unveränderten Aldehyds mit Wasserdampf durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung nach Schönberg und Malchow weitere 3,6 g o,o'-Diäthoxybenzil erhalten. Schmelzp. 161° u. 162° k (Schönberg u. Malchow geben 157° an) gewonnen.

o-Äthoxyphenyl-benzoyl-carbinol (*18*), analog 9 aus 14,8 g o-Äthoxybenzaldehyd, 13 g Kaliumcyanid, 11 g Ammonchlorid, 46,8 g Brombenzol, 7,6 g Magnesium. Ausbeute 3,5 g, das sind 13,6 Proc. der Theorie. Farblose Nadeln. Schmelzp. 81—82° u.

Phenyl-o-äthoxybenzoyl-carbinol (*20*), ebenso aus 10,6 g Benzaldehyd, 13 g Kaliumcyanid, 11 g Ammonchlorid, 55 g o-Bromphenetol, 7,6 g Magnesium. Ausbeute 4 g (das sind 16,2 Proc. der Theorie). Farblose Nadeln. Schmelzp. 77—78° u.

o-Methylphenyl-benzoyl-carbinol (*21*), ebenso aus 10 g Tolylaldehyd, 10,8 g Kaliumcyanid, 9 g Ammonchlorid, 40 g Brombenzol, 6,1 g Magnesium. Ausbeute 3 g (das sind 15,4 Proc. der Theorie). Farblose Nadeln. Schmelzp. 64—65° u.

o,o'-Dichlorbenzoin (*22*). 10 g o-Chlorbenzaldehyd in 20 ccm Alkohol wurden mit 0,5 g Kaliumcyanid in 3 ccm Wasser versetzt, im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 60 Grad erhitzt und in eisgekühlte verdünnte Salzsäure eingegossen. Dabei fiel ein Öl aus, das nach einigen Stunden erstarrte. Es wurde wiederholt mit kleinen Mengen 50-proc. Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle ausgekocht. Aus den filtrierten Lösungen schied sich das Acyloin rein in glänzenden Nädelchen ab. Schmelzp. 62—63°. Ausbeute: 2,1 g, das sind 21 Proc. der Theorie.

Der *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft* und der *Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig* sagen wir für die Unterstützung unserer Arbeit ergebensten Dank.

[1]) A. Schönberg u. W. Malchow, B. 55, 3747 (1922).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 23. Dezember 1929.)

Über Dehydrierungen mit Selen;

von *Otto Diels* und *Anna Karstens*.

III. Mitteilung.

Dehydrierung des Ergosterins, der Cholsäure und des Schellacks.

O. Diels, W. Gädke und P. Körding[1]) haben im Selen ein für gewisse Dehydrierungen sehr geeignetes Mittel entdeckt. So ist z. B. die Dehydrierung des Cholesterins zu *krystallisierten*, *aromatischen* Kohlenwasserstoffen auf diese Weise zum ersten Male[2]) gelungen.

Später haben O. Diels und A. Karstens[3]) die Brauchbarkeit des neuen Dehydrierungsverfahrens an der Abietinsäure, am Cadinen und am Dodekahydro-tri-o-phenylen geprüft und bewährt gefunden. Auch in der Hand anderer Forscher, unter denen wir Ruzicka[4]) besonders nennen, hat Selen sich bei Dehydrierungen so überlegen gezeigt, daß wir es als eine wertvolle Bereicherung unseres experimentellen Rüstzeuges betrachten dürfen.

Die im folgenden mitgeteilten Erfahrungen bei Dehydrierungsversuchen am *Ergosterin*, bei der *Cholsäure* und beim *Schellack* können als weitere Bestätigung dafür gelten.

Die Dehydrierung des Ergosterins.

Nach den Beobachtungen von A. Windaus und W. Grosskopf[5]) hat der bei der Hydrierung von Ergo-

---

[1]) A. **459**, 1 (1927).

[2]) Wir sehen dabei ab von der Dehydrierung des Cholesterins mit Palladiumkohle, wobei nach früheren Beobachtungen von O. Diels und W. Gädke [B. **60**, 144 (1927)] Chrysen entsteht.

[3]) B. **60**, 2323 (1927). [4]) Vgl. z. B. A. **476**, 70 (1929).

[5]) H. **124**, 8 (1922).

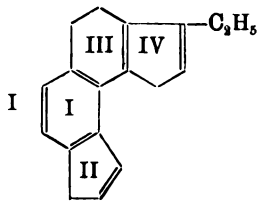
Digitized by Google

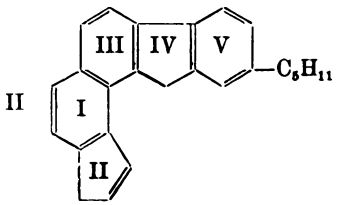
sterin entstehende, gesättigte Alkohol Ergostanol dieselbe Formel $C_{27}H_{48}O$ wie Dihydro-cholesterin, Koprosterin und Sitostanol, aber er ist verschieden von diesen, und ebenso ist der gesättigte Kohlenwasserstoff Ergostan nicht identisch mit Cholestan, Koprostan und Sitostan. Es bot daher Interesse, die Auffassung der genannten Autoren, *wonach die Verschiedenheit dieser Stoffe auf Stereoisomerie beruht, daß also dem Ergosterin dasselbe Kohlenstoffgerüst zugrunde liegt wie dem Cholesterin*, durch den Verlauf der Dehydrierung mit Selen experimentell zu prüfen. Das Resultat dieser Versuche ist das erwartete.

Wenn wir absehen von kleinen Unterschieden im Reaktionsverlauf, die ohne weiteres durch den verschiedenen räumlichen Bau der Sterine erklärt werden können, stellt sich als wesentliches Ergebnis heraus, daß das Hauptprodukt der Dehydrierung der *prachtvoll krystallisierende Kohlenwasserstoff* $C_{18}H_{16}$ (I) ist, *dessen Identität mit dem aus Cholesterin gewonnenen Produkte* durch Analyse, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und durch Überführung in die besonders charakteristische Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N$[1]) *bewiesen wurde.*

In kleinerer Menge entsteht bei der Dehydrierung — entsprechend den beim Cholesterin gemachten Beobachtungen — der *gleichfalls schön krystallisierende Kohlenwasserstoff* $C_{25}H_{24}$ (II), dessen Identität mit der aus Cholesterin dargestellten Verbindung durch Analyse, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und durch die Umwandlung in den Dinitrokörper $C_{25}H_{22}O_4N_2$ sichergestellt werden konnte.

Für die beiden — nunmehr auch aus Ergosterin — erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind früher — mit Vorbehalt — die Formeln I und II zur Diskussion gestellt worden:





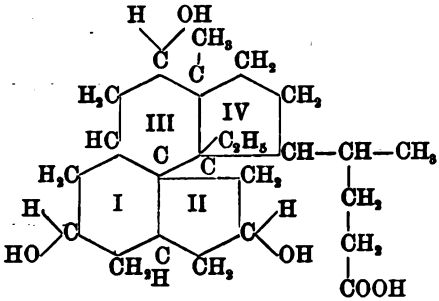
[1]) A. 459, 17 (1927).

Digitized by Google

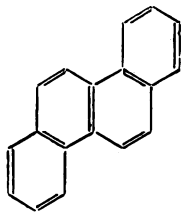
Die Dehydrierung der Cholsäure.

Die Formel der Cholsäure (III) hat sich aus einer großen Zahl von Untersuchungen, vor allem von H. Wieland[1]), A. Windaus, M. Schenck, W. Borsche und ihren Mitarbeitern entwickelt. Wegen ihrer nahen Beziehung zum Cholesterin erschien es lohnend, auch ihr Verhalten bei der Dehydrierung mit Selen zu studieren.

III



IV



Diese verläuft ebenso leicht wie beim Cholesterin, aber die Gewinnung krystallinischer Dehydrierungsprodukte ist viel schwieriger als bei diesem und beim Ergosterin. Auch die Verwendung von Cholatriensäure statt Cholsäure änderte an dieser Erfahrung nichts. Schließlich ist es aber doch gelungen, *als Dehydrierungsprodukt in verhältnismäßig reichlicher Menge Chrysen* (IV) zu fassen, und es besteht Aussicht, auch noch andere krystallinische Dehydrierungsprodukte zu isolieren.

Obwohl die Bildung von Chrysen für die Diskussion der Cholsäureformel kaum brauchbar erscheint, so ist sie aus einem anderen Grunde immerhin bemerkenswert: O. Diels und W. Gädke[2]) haben nämlich beobachtet, daß zwar Cholesterin *bei der Dehydrierung mit Palladium–Kohle* bei sehr hoher Temperatur *Chrysen* liefert, daß aber andererseits *bei Verwendung von Selen* als Dehydrierungsmittel aus Cholesterin *niemals Chrysen* entsteht. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Beobachtung doch bei der Beurteilung der Formeln eine Rolle spielen kann.

[1]) Vgl. z. B. H. Wieland, Z. Ang. 42, 421 (1929).
[2]) B. 60. 144. (1927).

Digitized by Google

Beobachtungen bei der Dehydrierung von Schellack.

Auch Schellack wird von Selen lebhaft dehydriert. Dabei werden in großer Menge flüssige, im Vakuum destillierbare Stoffe gewonnen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Nebenher erhält man — aus verschiedenen Schellacksorten etwa in der gleichen Ausbeute — einen gut krystallisierten und einwandfrei definierten Kohlenwasserstoff, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Paraffin ($C_{26}H_{54}$?) anzusprechen ist. Auf die Frage nach dem Ursprung dieses Kohlenwasserstoffs soll vorläufig noch nicht eingegangen werden. —

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die uns gewährte Untersützung unseren ergebenen Dank aus.

Ebenso sind wir den Firmen C. H. Boehringer-Sohn, Nieder-Ingelheim für die Lieferung größerer Mengen von Cholsäure und der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Elberfeld für die mehrfache Unterstützung mit Ergosterin zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung des Ergosterins.

120 g Ergosterin werden mit 100 g pulverisiertem Selen etwa 35 Stunden in einem Quarzgefäß mit aufgesetztem Luftkühlrohr erhitzt. Dabei wird die Badtemperatur zunächst einige Stunden auf 250—280° gehalten. Gleich zu Beginn der Selenwasserstoffentwicklung, die bei etwa 240° einsetzt, beobachtet man in den Gasentbindungsrohren einen durch fein verteiltes Selen rötlichgelb gefärbten, äußerst flüchtigen Stoff. Nachdem man diesen auf Ton abgestrichen hat, wird die Temperatur des Heizbades auf 320—360° gesteigert und bis zum Schluß der Dehydrierung auf dieser Höhe erhalten. Nach Beendigung der Reaktion, die man am Nachlassen der Selenwasserstoffentwicklung erkennt, wird das zähe, braune Produkt ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert.

Unter 12 mm Druck erhält man dabei folgende Fraktionen:

1. Bis 200°: 0,5 g eines hellgelben, grünlich fluoreszierenden Öles.
2. Von 200—260°: 14 g eines hellbraunen Öles, das beim Abkühlen auf 0° unter Abscheidung weißer Krystalle erstarrt.

Digitized by Google

3. Von 260—280°: 6 g eines dunkelgelben, zähen Öles.

4. Von 280—320°: 24 g eines sehr zähen, nach dem Abkühlen spröden, glasartigen Produktes.

Das zu Beginn der Dehydrierung beobachtete, flüchtige Produkt wurde durch häufiges Umkrystallisieren aus siedendem Acetonitril gereinigt und schließlich in nahezu farblosen Blättchen gewonnen. Da indessen die Ausbeute an diesem Stoff an und für sich nur sehr gering ist und die völlige Reinigung mit großen Verlusten verbunden ist, so war es nicht möglich, ein abschließendes Urteil über seine Natur und Zusammensetzung zu gewinnen. Indessen scheint es so, als ob auch bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Selen dasselbe oder jedenfalls ein sehr ähnliches Produkt auftritt.

Auch Fraktion 1 ließ sich wegen der allzu geringen Ausbeute nicht näher untersuchen.

Fraktion 2 wurde nochmals im Vakuum destilliert und das Destillat, das nach dem Abkühlen auf 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt, auf Ton abgestrichen. Die auf dem Ton verbleibenden weißen blättrigen Krystalle wurden zur Reinigung mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und schmelzen dann bei 125°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4,541, 4,721, 4,362 mg Subst: 15,476, 16,083, 14,897 mg CO_2 — 2,84, 2,89, 2,69 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}$	Ber.	C 93,10	H 6,89
	Gef.	„ 92,95, 92,91, 93,14	„ 6,99, 6,85, 6,90.

Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs, seine prachtvolle hellblaue Fluorescenz im ultravioletten Licht, sein Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden, aus Cholesterin dargestellten Produkt deuten auf die Identität mit diesem hin.

Um die Identität sicher zu stellen, wurde nach der Vorschrift von O. Diels, W. Gädke und P. Körding[1]) der Kohlenwasserstoff in das bei 117° schmelzende Pikrat und durch nitrose Gase in die äußerst charakteristische Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N$ vom Schmelzp. 231—232° übergeführt. Da auch die Mischschmelzpunkte dieser Stoffe mit aus Cholesterin stammenden Vergleichspräparaten keine Depression geben, ist an der Identität des Dehydrierungs-

[1]) A. 459, 1 (1927).

Digitized by Google

kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ aus Ergosterin mit dem aus Cholesterin nicht zu zweifeln.

Fraktion 3 wird in Äther gelöst und mit so viel Pikrinsäure versetzt, daß ein Teil davon ungelöst bleibt. Die rotbraune Lösung wird davon abfiltriert und an der Luft eingedunstet. Beim Verreiben der zurückbleibenden, zähen braunen Masse mit Ligroin scheidet sich eine feinkörnige, dunkelbraune Substanz aus, die abfiltriert, auf Ton gepreßt und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so große, hellgelbe, bei 122° schmelzende Blättchen. Das Pikrat wird in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man eine bräunliche, krystallinische Substanz, die wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Die äußerst spröde, glasartige Fraktion 4 wird mit absolutem Äther verrieben und auf 0° abgekühlt. Während aber bei der entsprechenden, aus Cholesterin gewonnenen Fraktion die Krystallisation schon nach einigen Stunden einsetzt, ist hier selbst nach Tagen keine Neigung zur Krystallisation zu bemerken. Es scheint, als ob in der aus dem Ergosterin stammenden Fraktion 4 ein Stoff vorhanden ist, der einmal die Krystallisation des Hauptproduktes verhindert und andererseits seine Reinigung — nachdem es sich abgeschieden hat — erschwert. Man läßt die ätherische Lösung an der Luft eindunsten und verreibt dann die zurückbleibende zähflüssige Masse aufs neue sorgfältig mit 30 ccm reinem Äther. Nach dem Kühlen auf 0° trübt sich die Flüssigkeit alsbald, und es beginnen sich bräunlichweiße Krystalle abzuscheiden. Die Reinigung dieses Rohprodukts ist schwierig. Am besten gelingt sie auf folgende Weise: Das Produkt wird in kaltem Benzol gelöst und dreimal unter Zusatz von Tierkohle und einmal mit etwas Zinkstaub geschüttelt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird an der Luft eingedunstet und die zurückbleibenden Krystalle werden aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. — Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phorsphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet.

4,749, 4,402, 4,876, 4,960 mg Subst.: 16,089, 14,919, 16,575, 16,862 mg CO_2, 3,16, 3,00, 3,18, 3,27 mg H_2O.

$C_{25}H_{24}$	Ber. C 92,8	H 7,2	
	Gef. „ 92,40, 92,43, 92,71, 92,72	„ 7,45, 7,63, 7,30, 7,38.	

Digitized by Google

Der Kohlenwasserstoff schmilzt scharf bei 219°, und auch der Mischschmelzpunkt mit dem aus der entsprechenden Fraktion der Cholesterin-Dehydrierung gewonnenen Präparat zeigt keine Depression.

Um ganz sicher zu gehen, wurde der aus Ergosterin dargestellte Kohlenwasserstoff nach der Vorschrift von Diels, Gädke und Körding[1]) in die Dinitro-Verbindung übergeführt. Durch den Schmelzpunkt (263°) sowie durch den Mischschmelzpunkt ließ sich ihre Identität mit der Dinitro-Verbindung des aus Cholesterin stammenden Dehydrierungskohlenwasserstoffs sicher feststellen.

Dehydrierung der Cholsäure.

Zur Dehydrierung mußte die käufliche Cholsäure trotz ihres guten Aussehens nochmals sorgfältig gereinigt werden. Sie wurde in siedendem Eisessig gelöst und durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol ausgefällt. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde dann gründlich mit Alkohol gewaschen und bei 140° getrocknet. 100 g der so gereinigten Säure werden in einem Bade zunächst einige Stunden auf 260° erhitzt. Erst wenn das Schäumen aufgehört hat, wird die Temperatur auf 340—360° gesteigert. Die Selenwasserstoffentwicklung ist nach etwa 85—90 Stunden beendigt. Die Dehydrierung wird dann abgebrochen und die dunkle spröde Reaktionsmasse im Porzellanmörser fein zerrieben. Der Rückstand wird so lange mit Äther ausgezogen bis dieser farblos abläuft. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende, bei gewöhnlicher Temperatur feste Produkt wird schließlich im Vakuum destilliert.

Unter 11 mm Druck erhält man dabei folgende Fraktionen:

1. Von 220—260°: ein hellgelbes, zähes Öl, das nach dem Abkühlen von farblosen Krystallen durchsetzt ist.

2. Von 260—320°: ein gelbes Öl, das schon während der Destillation fast völlig zu einer weißen Krystallmasse erstarrt.

Fraktion 1 wird auf Ton gestrichen. Die zurückbleibenden Krystalle werden zweimal aus siedendem Thiophen[2]) und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

[1]) A. a. O. S. 19. [2]) Vgl. B. **60**, 145 (1927).

Digitized by Google

Man erhält so glänzende Krystallblätter, die bei 250° schmelzen.

Fraktion 2 wird mit kaltem Eisessig verrieben. Die dabei zurückbleibenden Krystalle werden abfiltriert, auf Ton abgepreßt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Thiophen und Eisessig in weißen, stark glänzenden Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt gleichfalls bei 250°; sie ist identisch mit der aus Fraktion 1 abgeschiedenen.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° getrocknet.

3,560, 4,425 mg Subst.: 12,294, 15,273 mg CO_2, 1,84, 2,31 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}$ Ber. C 94,73 H 5,27
„ 94,18, 94,13 „ 5,78, 5,84.

Mol.-Gew.: 0,130, 0,143 mg Subst. in 1,425, 1,780 mg Campher: Δ = 15,5, 14,0°.

$C_{18}H_{12}$ Ber. Mol-Gew.: 228 Gef. 236, 230.

Schmelzpunkt, Analyse, Molekulargewicht und Aussehen des Kohlenwasserstoffs deuten darauf hin, daß es sich um *Chrysen* handelt. Die tatsächlich vorhandene Identität wurde durch den Mischschmelzpunkt mit reinem Chrysen sowie durch Überführung des Kohlenwasserstoffs in Chrysochinon, Nitro-chrysen und Dibrom-chrysen sicher festgestellt.

Dehydrierung des Schellacks.

Zur Dehydrierung wurde sowohl „Lemon-Schellack" — dem der rote Farbstoff entzogen ist, wie „Rubin-Schellack" — der den Farbstoff noch enthält, verwendet. Von einer besonderen Reinigung des Schellacks, wie sie von Harries[1]) beschrieben worden ist, wurde vorläufig abgesehen.

100 g Schellack werden mit 50 g Selen etwa 28—30 Stunden bei einer Badtemperatur von 320—330° erhitzt. Nach Beendigung der Dehydrierung wird die zähe braune Masse mit Äther ausgezogen und in der üblichen Weise verarbeitet.

Unter 12 mm Druck erhält man dabei folgende Fraktionen:

1. Von 130—160°: 16 g eines leicht beweglichen grüngefärbten Öles.
2. Von 160—240°: 18 g einer salbenartigen Substanz, die beim Abkühlen auf 0° zu einer festen gelblich-weißen Masse erstarrt.

[1]) B. 55, 3833 (1922).

Digitized by Google

Fraktion 1 wird im Vakuum (12 mm) in sechs Anteile [130—135°, 135—140°, 140—145°, 145—150°, 150—155° und 155—160°] zerlegt. Man beobachtet bei diesen Fraktionen eine Farbvertiefung von hellgrün (130—135°) bis tiefblau (155—160°). Krystallinische Abscheidungen wurden bei keinem dieser Destillate beobachtet.

Fraktion 2 wird nach dem Abkühlen auf Ton gestrichen. Die zurückbleibenden Krystalle werden wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält sie dann in schneeweißen, fest zusammenhaftenden, sich fettig anfühlenden Schuppen, die bei 68° schmelzen. — Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4,785, 4,635, 5,064 mg Subst.: 14,932, 14,447, 15,840 mg CO_2, 6,25, 6,12, 6,66 mg H_2O.

Gef. C 85,11, 85,01, 85,31 H 14,61, 14,78, 14,72.

Mol.-Gew.: 0,0926, 0,1164 g Subst. in 3,70, 5,06 g Benzol: $\Delta = 0{,}180°$, 0,160°. — 0,217, 0,162 mg Subst. in 2,090, 1,780 mg Campher: $\Delta =$ 11,0°, 10,5°.

Gef. Mol.-Gew.: 357, 370, 378, 356.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs, sowie seine Indifferenz gegen Permanganat, Brom und Tetra-nitro-methan und seine Beständigkeit gegen konzentrierte Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure deuten darauf hin, daß ein Paraffin vorliegt.

Ein Paraffin $C_{26}H_{54}$ enthält 85,24% C, 14,75% H und hat ein Molekulargewicht von 366.

Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

von *Otto Diels* und *Kurt Alder*.

VII. Mitteilung.[1])

(Mitbearbeitet von den Herren Ernst Petersen und Franz Querberitz.)

Bicyclische Systeme mit einer aus *zwei* Gliedern bestehenden *Brücke* haben sich bis vor kurzem weder synthetisch darstellen lassen, noch sind sie in der Natur be-

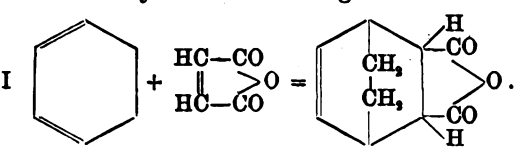
[1]) Frühere Mitteilungen: I. A. 460, 98 (1928); II. B. 62, 554 (1929); III. A. 470, 62 (1929); IV. B. 62, 2081 (1929); V. B. 62, 2087 (1929); VI. B. 62, 2337 (1929).

Digitized by Google

obachtet worden.[1]) Es ist dies insofern merkwürdig, als sie nach den Anschauungen von O. Aschan[2]) und E. Mohr[3]) im Gegensatz zu den Camphantypen mit eingliedriger Brücke *spannungsfrei* gebaut sind, so daß an und für sich ein Widerstand gegen ihre Bildung nicht besteht. Das Prinzip der „Dien-Synthese" hat uns die bisher fehlenden Mittel zum Aufbau derartiger Systeme zur Verfügung gestellt, und wir haben schon früher gezeigt, daß Diene wie z. B. α-Phellandren oder $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien mit Maleinsäureanhydrid, Chinon, Acrolein oder Crotonaldehyd *glatt unter Bildung derartiger Typen reagieren.*[4]) Dadurch ist uns eine Fülle von Material zugeströmt, das uns die Entscheidung einiger für das Kapitel der „Dien-Synthesen" wichtiger Fragen ermöglicht hat.

1. Beweis, daß bei Dien-Synthesen mit hexacyclischen Dienen die Anlagerung in 1,4-Stellung erfolgt.

Wegen der Analogie der *cyclischen* „Diene" mit denen mit *offener* Kohlenstoffkette haben wir zwar die Annahme gemacht, daß auch bei ihnen die zweite Komponente der „Dien-Synthese" in 1,4-Stellung angelagert wird und haben dementsprechend z. B. die Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien folgendermaßen formuliert:



Allein ein *Beweis* für die Richtigkeit dieser Anschauung ist bisher nur bei den aus Chinonen entstandenen Systemen erbracht worden.

Wir haben ihn nunmehr ganz allgemein auf zwei voneinander unabhängigen Wegen einwandfrei führen können.

[1]) B. 35, 3987 (1902). W. Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, Berlin 1927, S. 33.

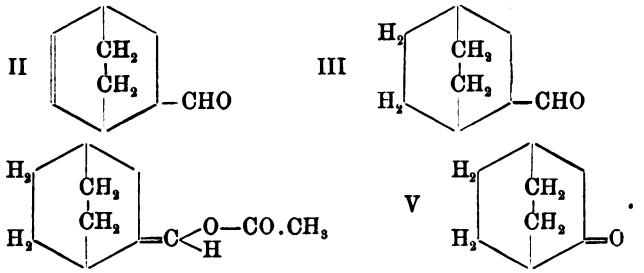
[2]) Struktur und stereochemische Studien in der Camphangruppe. Acta soc. Fennicae 21, Nr. 5, 123—124. Helsingfors (1895).

[3]) J. pr. [II] 98, 331 (1918).

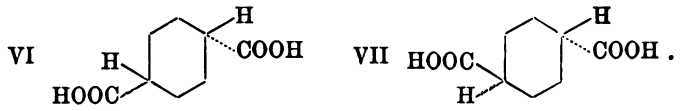
[4]) A. 460, 104 (1928); A. 470, 66 (1929).

Digitized by Google

Der erste geht aus von dem Addukt (II) aus $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien und Acrolein. Es läßt sich durch katalytische Hydrierung in den gesättigten Aldehyd (III) überführen, und dieser kann dann, wie wir es früher bei der Synthese des Norcamphers gezeigt haben[1]), über das Enol-acetat (IV) durch Ozonisation und oxydative Spaltung des Ozonids in 2,5-Endoäthylen-cyclohexanon (V), ein *„Brückenhomologes" des Norcamphers* umgewandelt werden:



Dieses geht bei der Oxydation glatt in die bekannte, von Baeyer eingehend studierte *cis-Hexahydro-terephtalsäure* (VI)[2]) über, die sich nach seinen Angaben in die entsprechende trans-Säure (VII) umlagern läßt:



Natürlich ist dieser Übergang nur möglich, *wenn bei der „Dien-Synthese" die Angliederung der beiden Komponenten in 1,4-Stellung vor sich gegangen ist.*

Zu demselben Ergebnis hat der zweite Weg geführt, der auf einem ganz anderen Prinzipe beruht.

Für das aus $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien und Maleinsäure-anhydrid leicht zugängliche Addukt (I) ist bereits früher[3]) und auch oben — ohne Beweis — Strukturformel I gebraucht worden. Auch die Argumentation von Farmer und Warren[4]), die dieses von uns dargestellte Produkt zum Gegenstand

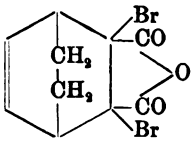
[1]) A. **470**, 62 (1929).
[2]) A. **245**, 174 (1888); B. **44**, 2311 (1911).
[3]) A. **460**, 104 (1928). [4]) Soc. **1929**, 897.

Digitized by Google

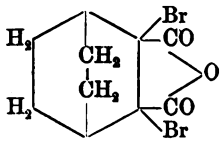
einer Untersuchung gemacht haben, ist, wie wir kürzlich gezeigt haben[1]), nicht stichhaltig, und man muß zur Entscheidung der nicht unwichtigen Frage einwandfreiere Methoden heranziehen.

Wir haben diese in folgenden Reaktionen gefunden:

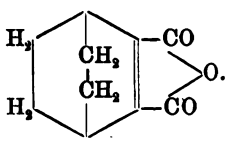
Ebenso wie Maleinsäure- vermag sich auch Dibrommaleinsäure-anhydrid an $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien anzulagern, wobei — unter Annahme von 1,4-Addition — das Addukt VIII entsteht:



VIII



IX



X

Bei seiner Behandlung mit *Zinkstaub und Eisessig* werden die beiden Br-Atome durch Wasserstoff ersetzt *unter Bildung derselben Verbindung (I), die auch aus Maleinsäure-anhydrid und dem „Dien" entsteht.*

Hieraus folgt zunächst einmal, daß sich Maleinsäure- und Dibrom-maleinsäure-anhydrid bei „Dien-Synthesen" gleich verhalten. Der Übergang der bromhaltigen Verbindung (VIII) in I unter der Wirkung von Zinkstaub und Eisessig ist insofern überraschend, als in anderen Fällen durch dieses Reduktionsmittel zwei benachbart zueinander stehende Br-Atome unter Bildung einer Doppelbindung herausgenommen werden. Man sieht dies z. B. am Übergang von Butadien-tetra-bromid in Butadien:

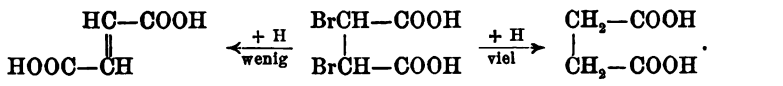
$$BrCH_2—CHBr—CHBr—CH_2Br \xrightarrow{\text{Zinkstaub}} H_2C{=}CH—CH{=}CH_2.$$

Ja, diese Gesetzmäßigkeit schien früher so fest begründet, daß sie bei der Diskussion von Konstitutionsfragen — wie z. B. bei den Reduktionsprodukten der Phtal- und Terephtalsäure — zur Entscheidung herangezogen worden ist. Daß im vorliegenden Falle der Reaktionsverlauf ein anderer ist, wird *an der Nachbarstellung der Br-Atome zu den CO-Gruppen* liegen, ebenso wie z. B. nach den Beob-

[1]) B. 62, 2089 (1929).

Digitized by Google

achtungen von A. Michael[1]) bei der Einwirkung von Wasser und Zinkspänen auf Iso-dibrom-bernsteinsäure nur wenig Fumarsäure, in der Hauptsache dagegen offenbar Bernsteinsäure entstehen:



Nicht minder auffallend wie der eben geschilderte Reaktionsverlauf ist das Verhalten des Addukts (VIII) *gegen katalytisch erregten Wasserstoff.* Bei diesem Vorgang kann man deutlich zwei Phasen: eine sehr schnell und eine erheblich langsamer verlaufende, unterscheiden. In der ersten Phase werden schnell und glatt an die Doppelbindung zwei Atome Wasserstoff angelagert (IX). Dann wirft sich das Reduktionsmittel auf die beiden Br-Atome und treibt sie — *unter Einbau einer neuen Doppelbindung* — als Bromwasserstoff aus dem Molekül aus, so daß ein Isomeres der Verbindung I, nämlich 3,6-Endoäthylen-Δ^1-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (X) entsteht.

Durch Ozonisation und oxydative Spaltung des Ozonids bildet sich aus diesem — unter Abspaltung von CO_2 — cis-Hexahydro-terephtalsäure (VI).

Durch diese experimentellen Beobachtungen ist sicher erwiesen, daß sich sowohl Maleinsäure- wie auch Dibrom-maleinsäure-anhydrid mit $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien in 1,4-Stellung verbinden.

2. Auch beim Cyclopentadien verläuft die Anlagerung in 1,4-Stellung.

Aus Cyclopentadien sind von uns eine große Zahl von Addukten durch „Dien-Synthese" gewonnen worden. Bezüglich ihrer Struktur haben wir nicht daran gezweifelt, daß die zweite Komponente der Reaktion auch bei ihnen sich in 1,4-Stellung angelagert hat. Von anderer Seite[2]) ist aber die Berechtigung unserer Anschauung mehrfach in Zweifel gezogen worden, obwohl die Erfahrungen, die

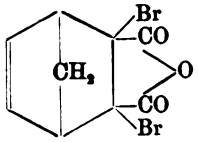
[1]) J. pr. [2] **52**, 320 (1895).

[2]) A. **467**, 81 (1928); ferner Farmer u. Warren, a. a. O.

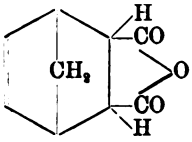
Digitized by Google

wir bei anderen Dienen und in der Gruppe des Cantharidins[1]) gemacht haben, unbedingt für unsere Annahme sprechen. Im Bestreben, in dieser Frage eine ganz sichere Entscheidung herbeizuführen, haben wir uns *mit Erfolg derselben Beweisführung bedient, wie sie im 1. Abschnitt für die Formel des Adduktes I durchgeführt worden ist.*

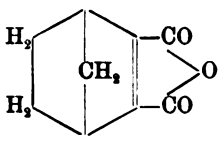
Wir haben aus Cyclopentadien und Dibrom-maleinsäureanhydrid das Addukt XI dargestellt und mit Zinkstaub und Eisessig dieselbe Verbindung (XII) gewonnen, die sich aus Cyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid so überraschend leicht bildet[2]):



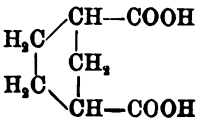
XI



XII



XIII



XIV

Auch der Verlauf der katalytischen Hydrierung auf das ungesättigte Dibromid (XI) ist analog dem im 1. Abschnitt beschriebenen Vorgang. *Zunächst werden zwei H-Atome an die Doppelbindung angelagert, dann die beiden Br-Atome unter Bildung einer Doppelbindung verdrängt.* Das so entstehende 3,6-Endomethylen-Δ^1-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (XIII) läßt sich ozonisieren, und bei der oxydativen Spaltung des Ozonids wird unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Molekülen Kohlendioxyd die schon früher von Pospischill[3]) beschriebene cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (XIV) gebildet.

Es ergibt sich also, daß auch Cyclopentadien — wie alle bisher untersuchten Diene — den ungesättigten Addenden in 1,4-Stellung aufnimmt.

3. Die Spannungsverhältnisse in bicyclischen Systemen mit aus zwei Gliedern bestehender Brücke.

Bekanntlich lassen sich Kohlenstoffringe mit mehr als 5 Gliedern nur dann am Modell spannungsfrei darstellen,

[1]) B. 62, 554 (1929). [2]) A. 460, 104 (1928).
[3]) B. 31, 1953 (1898).

Digitized by Google

wenn man das alte Baeyersche Postulat der ebenen Anordnung der Ringe durch die Vorstellung von Sachse ersetzt. Danach müssen wir für Cyclohexan zwei Normalkonfigurationen annehmen:

1. Eine bewegliche (XV) mit den Symmetrieelementen der rhombisch-pyramidalen Klasse.[1])

2. Eine starre (XVI) mit den Symmetrieelementen der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse.

XV XVI XVII

Am beweglichen Modell (XV) ist die „freie Drehbarkeit" der Ringkohlenstoffatome nicht ganz aufgehoben. Bei der Drehung nähern sich je zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen in cis-trans-Stellung befindliche Wasserstoffatome schließlich bis auf einen Minimalabstand, der beim Wendepunkt der Drehung eingenommen wird. Diese spezielle Lage von cis-trans-Substituenten an 1,2-Kohlenstoffatomen des beweglichen Cyclohexan-Ringes bezeichnet Bredt[2]) als *meso-trans-Stellung.* Eine Modellbetrachtung des 1,4-Endoäthylen-cyclohexans (XVII) läßt erkennen, daß in diesem die bewegliche Form (XV) des Cyclohexan-Ringes dreimal realisiert ist. Und zwar ist für diese bewegliche Form die Normallage festgehalten, da durch die eingebaute Brücke die Drehbarkeit von XV nahezu[3]) vollständig aufgehoben ist. *Das System XVII ist spannungslos.*

Nun sind nach den Vorstellungen von Bredt „1,2-Dicarbonsäuren mit starren Ringsystemen in der cis-trans-Form nicht befähigt, Anhydride zu bilden". So vermögen cis-trans-Trimethylen-, cis-trans-Tetramethylen-, cis-trans-Pentamethylen-dicarbonsäure und auch cis-trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phtalsäure nicht in Anhydride überzugehen, während sich andererseits gewisse trans-Formen von hydrierten o-Phtalsäuren leicht in meso-trans-Anhydride verwandeln.

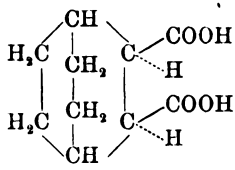
---

[1]) W. Hückel, Der gegenwärtige Stand usw. (a. a. O.), S. 11.
[2]) A. 437, 7 (1923). [3]) J. pr. [2] 98, 331, Anm. 1.

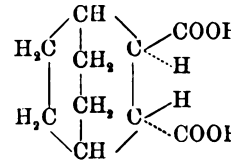
Digitized by Google

Die Richtigkeit der im vorhergehenden kurz skizzierten Bredtschen Anschauungen wird durch das Ergebnis unserer Untersuchungen bestätigt.

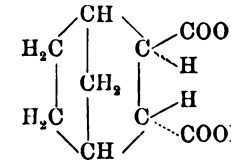
Das Addukt aus Maleinsäure-anhydrid und $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien (1) geht bei der katalytischen Reduktion als Natriumsalz der zugehörigen Säure unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in die cis-Endoäthylen-hexahydrophtalsäure (XVIII) über, die sich leicht in die entsprechende trans-Säure (XIX) umlagern läßt:



XVIII



XIX



XX

Es ist trotz vieler Versuche nicht gelungen, diese trans-Säure in ein normales Anhydrid überzuführen, wie es sich so leicht bei der trans-Hexahydro-o-phtalsäure bildet.

Ebenso hat es sich als unmöglich erwiesen, die trans-Endo*methylen*-hexahydro-phtalsäure (XX) in ein Anhydrid zu verwandeln.

In beiden Systemen ist durch die Einlagerung der Brücken die Beweglichkeit des (peripheren) Cyclohexan-Ringes aufgehoben, *so daß eine räumliche Annäherung der Carboxyle aus der cis-trans- in die meso-trans-Lage nicht mehr möglich ist.* Damit entfällt die Voraussetzung für die Anhydridbildung in beiden Fällen. —

Die Untersuchung wird fortgesetzt. —

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

2,5-Endoäthylen-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (II).

7 g des nach der Vorschrift von Crossley gewonnenen, $\Delta^{1,3}$-Dihydro-benzol enthaltenden, durch 2 malige Destillation über Natrium gereinigten Kohlenwasserstoffs, werden mit

Digitized by Google

10 g Acrolein im Einschlußrohr $3^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Wird dann das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, so geht unter 12 mm Druck zunächst ein Vorlauf von unverändertem Ausgangsmaterial und bei 84—85° der neue Aldehyd über. Ausbeute 3 g.

Zur Reinigung wird er zweckmäßig — in üblicher Weise — in das *Semicarbazon* übergeführt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 176—177° schmilzt.

4,553, 4,771 mg Subst.: 10,420, 10,940 mg CO_2, 3,19, 3,33 mg H_2O. — 2,647 mg Subst.: 0,511 ccm N_2 (23°, 759 mm). — 2,253 mg Subst.: 0,437 ccm N_2 (22,5°, 759 mm).

$C_{10}H_{15}ON_3$	Ber.	C 62,18	H 7,77	N 21,76
	Gef.	„ 62,41, 62,51	„ 7,84, 7,81	„ 22,22, 22,36.

Wird das Semicarbazon im Dampfstrom durch Oxalsäure zersetzt, so erhält man den völlig reinen Aldehyd als wasserhelles Öl von dem oben angegebenen Siedepunkt.

4,885, 4,932 mg Subst.: 14,110, 14,260 mg CO_2, 3,87, 3,98 mg H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber.	C 79,4	H 8,8
	Gef.	„ 78,78, 78,88	„ 8,87, 9,03.

2,5-Endoäthylen-hexahydro-benzaldehyd (III).

Eine alkoholische Lösung des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Semicarbazons nimmt, mit 0,1 g Palladiumkolloid versetzt, beim Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre in wenigen Minuten die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Reduktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und zweimal aus heißem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 191—192°.

5,165, 5,112 mg Subst.: 11,620, 11,535 mg CO_2, 4,09, 4,12 mg H_2O. — 2,218 mg Subst.: 0,419 ccm N (23,5°, 751 mm). — 2,142 mg Subst.: 0,407 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,53	H 8,72	N 21,53
	Gef.	„ 61,34, 61,50	„ 8,86, 9,02	„ 21,47, 21,59.

Das Semicarbazon liefert beim Zersetzen mit Oxalsäure im Dampfstrom den freien Aldehyd, der dem Destillat durch Ausäthern entzogen und nach dem Trocknen mit

Digitized by Google

Chlorcalcium im Vakuum fraktioniert wird. Unter 14 mm siedet er bei 98—99° und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer campherartigen, krystallinischen Masse, die bei 76—77° schmilzt. Der Geruch des Aldehyds ist angenehm und weniger intensiv, als der des Ringhomologen Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyds.

4,717, 5,119 mg Subst.: 13,480, 14,625 mg CO_2, 4,34, 4,73 mg H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,26	H 10,14
	Gef.	„ 77,96, 77,94	„ 10,30, 10,34.

2,5-Endoäthylen-cyclohexanon (V).

5 g 2,5-Endoäthylen-hexahydro-benzaldehyd werden mit 7,5 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gegossen, ausgeäthert und die Ätherlösung mit Sodalösung gut ausgewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt dann ein Öl, das bei der zweiten Destillation im luftverdünnten Raum unter 15 mm Druck bei 111—112° siedet.

Durch das so erhaltene Acetat — das man mit dem mehrfachen Gewicht gleicher Teile Benzol und Wasser versetzt — wird mehrere Stunden ein lebhafter Ozonstrom geleitet. Die Reaktionsprodukte nimmt man dann in Äther auf und trocknet die Ätherlösung mit Chlorcalcium. Der nach dem Abdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur hinterbleibende weiße Rückstand wird in einen Kolben gespült, mit einem Überschuß von Sodalösung geschüttelt und direkt mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende, campherähnliche 2,5-Endoäthylen-cyclohexanon wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet, der Äther abgedunstet und die Substanz durch Umkrystallisieren aus Ligroin und Alkohol und schließlich durch vorsichtige Sublimation im Vakuum gereinigt. Sie schmilzt dann zunächst bei 150°. Wird sie nochmals über das Semicarbazon gereinigt, so steigt der Schmelzpunkt auf 178—179°.

4,667, 5,065 mg Subst.: 13,320, 14,470 mg CO_2, 4,05, 4,41 mg H_2O.

$C_8H_{12}O$	Ber.	C 77,4	H 9,67
	Gef.	„ 77,87, 77,89	„ 9,72, 9,72.

Digitized by Google

Das Semicarbazon des neuen Camphers stellt, aus Acetonitril umkrystallisiert, farblose Krystallblättchen vor, die unter Zersetzung bei 204—205° schmelzen.

4,920, 4,671 mg Subst.: 10,770, 10,200 mg CO_2, 3,59, 3,36 mg H_2O. — 2,480 mg Subst.: 0,496 ccm N (21°, 762 mm). — 2,342 mg Subst.: 0,470 ccm N (22°, 762 mm).

$C_9H_{15}ON_3$	Ber. C 59,66	H 8,28	N 23,2	
	Gef. „ 59,70, 59,55	„ 8,17, 8,05	„ 23,29, 23,28.	

Oxydation des 1,5-Endoäthylen-cyclohexanons zur cis-Hexahydroterephtalsäure (VI).

Werden 5 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Camphers mit 15 ccm roter rauchender Salpetersäure vorsichtig erwärmt, so setzt plötzlich eine heftige Reaktion ein, die sich aber bald mäßigt. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade, gießt die Lösung noch warm aus und dunstet sie im Vakuumexsiccator über Ätzkali und Schwefelsäure ein. Der mit Krystallen durchsetzte Rückstand wird mit kaltem Wasser rasch dekantiert und das abfiltrierte Rohprodukt zunächst aus heißem Acetonitril und dann aus Wasser umkrystallisiert. Die gegen Permanganat beständige Säure zeigt den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 168—169°.

4,479, 4,788 mg Subst.: 9,170, 9,810 mg CO_2, 2,85, 3,02 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber. C 55,81	H 6,9	
	Gef. „ 55,84, 55,87	„ 7,12, 7,09.	

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° wird die Säure in die bei 298—302° schmelzende *trans*-Säure VII umgelagert.

1,2-Dibrom-3,6-endoäthylen-Δ^4-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (VIII).

2 Teile Dibrom-maleinsäure-anhydrid werden mit einem Teil Benzol und einem Teil eines nach der Vorschrift von

[1]) Der von Baeyer [A. 245, 174 (1888)] für die cis-Hexahydroterephtalsäure angegebene Schmelzpunkt von 161—162° wurde von Zelinsky u. Glinka [B. 44, 2311 (1911)] zu 168—169° korrigiert.

Digitized by Google

Crossley[1]) dargestellten Cyclohexadien-Präparates unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man läßt über Nacht stehen und saugt dann die derben Krystalle ab, die man durch vorsichtiges Waschen mit einem gekühlten Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Ligroin von einer leicht gefärbten Verunreinigung befreit. Zur Erhöhung der Ausbeute erhitzt man die Mutterlauge nochmals mehrere Stunden, saugt nach 15 stündigem Stehen wieder ab und wiederholt je nach der angewandten Menge das Erhitzen so lange, bis sich nur noch wenige Krystalle abscheiden. Das Additionsprodukt wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Benzol–Ligroin-Gemisch gereinigt und schmilzt dann unter Verfärbung bei 252°.

4,877, 4,900 mg Subst.: 6,460, 6,520 mg CO_2, 1,10, 1,14 mg H_2O. — 3,394 mg Subst.: 1,592 mg Br. — 3,199 mg Subst.: 1,521 mg Br.

$C_{10}H_8O_3Br_2$	Ber.	C 35,71	H 2,38	Br 47,62
	Gef.	„ 36,12, 36,29	„ 2,53, 2,60	„ 46,90, 47,50.

3,6-Endoäthylen-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (l).

4 g der Verbindung VIII werden — in 20 ccm Eisessig suspendiert — unter kräftigem Schütteln mit kleinen Portionen Zinkstaub versetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion schüttelt man mit einem Überschuß von Zinkstaub noch eine Stunde lang und überläßt dann die Masse noch etwa 15 Stunden sich selbst. Die ausgeschiedene Substanz wird durch Erwärmen in Lösung gebracht, vom Zinkstaub abfiltriert und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der hinterbleibende krystallinische Rückstand wird mit Acetylchlorid behandelt, um die z. T. entstandene Säure in ihr Anhydrid überzuführen. Nach dem Abdunsten des Acetylchlorids im Vakuumexsiccator hinterbleibt das 3,6-Endoäthylen-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid, das man durch Umkrystallisation aus Ligroin reinigt. Eine Mischprobe mit dem aus Maleinsäure-anhydrid und $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien direkt zu erhaltenden Produkte ergab keine Depression.

[1]) Soc. 85, 1417 (1904).

Digitized by Google

3,6-Endoäthylen-Δ^1-tetrahydro-o-phtalsäure-anhydrid (X).

$^1/_{100}$ Mol. der sorgfältig gereinigten Verbindung VIII wird in Eisessig mit 0,8 g Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird mit großer Leichtigkeit aufgenommen. Dann klingt die Absorption allmählich ab, um nach Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasserstoff ihr Ende zu erreichen. Die Eisessiglösung wird dann nach dem Abfiltrieren vom Katalysator im Vakuum eingedampft und hinterläßt hierbei einen krystallinischen Rückstand, der zur Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert wird. Die neue Substanz bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 158° und entfärbt Soda–Permanganat-Lösung glatt.

4,967, 4,902 mg Subst.: 12,320, 12,180 mg CO_2, 2,58, 2,51 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber.	C 67,4	H 5,6
	Gef.	„ 67,7, 67,8	„ 5,8, 5,7.

Der Mischschmelzpunkt der so gewonnenen Substanz mit dem damit isomeren — durch Addition von $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien an Maleinsäure-anhydrid leicht zu erhaltenden — 3,6-Endoäthylen-Δ^4-tetrahydrophtalsäure-anhydrid vom Schmelzp. 147° liegt bei 120—130°.

Ozonisation des Endoäthylen-3,6-Δ^1-tetrahydrophtalsäure-anhydrids.

cis-Hexahydro-terephtalsäure (VI).

Je 3 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen 3,6-Endoäthylen-Δ^1-tetrahydro-o-phtalsäure-anhydrids (X) werden in Chloroformlösung unter Eiskühlung mit einem lebhaften Ozonstrom behandelt. Man verjagt dann das Chloroform, zersetzt das hinterbleibende Ozonid mit siedendem Wasser und erwärmt nach Zusatz von etwas Perhydrol schließlich noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingeengt, scheidet die wäßrige Lösung allmählich kleine Krystalldrusen ab, die auf Ton gepreßt und aus Acetonitril und Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzp. 168—169°.

4,652, 4,654 mg Subst.: 9,550, 9,535 mg CO_2, 2,97, 2,95 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55,81	H 6,9
	Gef.	„ 56,02, 55,75	„ 7,10, 7,10.

Digitized by Google

Die cis-Säure lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in die trans-Form um, die bei 298—302° schmilzt.

4,363, 4,400 mg Subst.: 8,930, 9,010 mg CO_2, 2,80, 2,83 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55,81	H 6,9
	Gef.	„ 55,86, 55,85	„ 7,18, 7,20.

Beide Säuren sind gegen Permanganat in Soda beständig und sind nach Verhalten und Schmelzpunkt identisch mit den beiden geometrischen Isomeren der Hexahydrotere-phtalsäure von Baeyer.[1])

3,6-Endomethylen-1,2-dibrom-Δ^4-tetrahydro-o-phtalsäure-anhydrid (XI).

6 g Dibrom-maleinsäure-anhydrid werden mit 4 g Cyclopentadien und 20 ccm Äther am Rückflußkühler 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich hierbei allmählich in Form rein weißer, kompakter, wohlausgebildeter Krystalle ab, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur wenig löslich sind. — Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 187—188°. — Zur Analyse wurde sie aus viel mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

5,110, 4,790 mg Subst.: 6,320, 5,940 mg CO_2, 0,98, 0,87 mg H_2O. — 2,981 mg Subst.: 1,480 mg Br, — 3,407 mg Subst.: 1,700 mg Br.

$C_9H_6O_3Br_2$	Ber.	C 33,6	H 1,9	Br 49,7
	Gef.	„ 33,8, 33,9	„ 2,1, 2,0	„ 49,8, 50,0.

3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-o-phtalsäure-anhydrid (XII).

Eine Suspension von 6 g der feingepulverten Verbindung XI in 25 ccm Eisessig wird unter lebhaftem Umschütteln portionsweise mit 10 g Zinkstaub versetzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmasse noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann noch etwa 15 Stunden sich selbst überlassen. Nach dem Abfiltrieren des Zinkschlammes wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert, die zurückbleibende, farblose Masse einige Male mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung von Verunreinigungen durch Filtrieren befreit. Sie hinterläßt beim Eindunsten das entbromte Reaktionsprodukt als farblose, krystalline Masse, die zur Reinigung aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert wurde. — Die Substanz erweist sich nach Aussehen, Verhalten, Schmelzpunkt (164°) und Mischprobe als identisch mit dem Additionsprodukt aus Maleinsäure-anhydrid und Cyclopentadien.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Katalytische Hydrierung von XI zu XIII.

6,5 g des Adduktes XI werden in reinem Eisessig suspendiert und nach Zusatz von 0,6—0,8 g Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nachdem die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (etwa 500 ccm) lebhaft absorbiert worden ist, verlangsamt sich das Tempo der Aufnahme sichtlich, um schließlich nach einem Gesamtverbrauch von 800—900 ccm Wasserstoff allmählich ganz zum Stillstand zu gelangen. Die Eisessiglösung, die beim Stehen an der Luft lebhaft Bromwasserstoffnebel entwickelt, wird nach dem Abfiltrieren vom Katalysator im Vakuum bei etwa 50° zur Trockne gebracht. Aus dem farblosen, krystallinischen Rückstand wird die gebildete Säure mit heißem Wasser herausgelöst und scheidet sich beim Abkühlen der wäßrigen Lösung als farblose Krystallmasse ab. Sie ist bromfrei und erweist sich in Sodalösung gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung als stark ungesättigt. — Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 212°. — Zur Analyse wurde sie wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

4,893, 4,832 mg Subst: 10,630, 10,530 mg CO_2, 2,46, 2,42 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_4$	Ber.	C 59,3	H 5,5
	Gef.	„ 59,3, 59,4	„ 5,6, 5,6.

Zur Überführung in das Anhydrid wird 1 Teil Säure mit 5—6 Teilen Essigsäure-anhydrid $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Abdunsten des Essigsäure-anhydrids hinterbleibt dann das Anhydrid als krystallinische Masse, die beim Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin farblose, gutausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 98—99° liefert.

4,648, 4,939 mg Subst.: 11,220, 11,940 mg CO_2, 2,13, 2,22 mg H_2O.

$C_9H_8O_3$	Ber.	C 65,9	H 4,9
	Gef.	„ 65,8, 65,9	„ 5,1, 5,0.

Der in heißem Wasser unlösliche Anteil des bei der katalytischen Hydrierung von XI erhaltenen Rohproduktes wird nach dem Trocknen aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Das bromhaltige, gesättigte Produkt bildet farblose Krystalle, die bei 198—200° schmelzen und in Sodalösung gegen Permanganat beständig sind.

Digitized by Google

4,991, 4,631 mg Subst: 6,110, 5,670 mg CO_2, 1,08, 1,04 mg H_2O. — 3,081 mg Subst.: 1,518 mg Br. — 13,877 mg Subst.: 16,140 mg AgBr.

$C_9H_8O_3Br_2$	Ber.	C 33,3	H 2,5	Br 49,4
	Gef.	„ 33,4, 33,4	„ 2,4, 2,5	„ 49,3, 49,5.

cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (XIV).

Wird eine Auflösung des 3,6-Endomethylen-Δ^1-tetrahydro-phtalsäure-anhydrids in Chloroform 3—4 Stunden ozonisiert, so scheidet sich das Ozonid teilweise als gelbliches, viscoses Öl aus der Lösung ab. Man läßt das Chloroform in einer offenen Schale an der Luft verdunsten, zersetzt den öligen Rückstand durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen mit 20 ccm Wasser auf 100° und fährt schließlich nach Zusatz von 5 ccm Perhydrol noch 10 Minuten lang mit dem Erhitzen fort. Die so erhaltene Lösung wird im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium allmählich eingedunstet, wobei der zunächst ölige Rückstand in einigen Tagen zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Zur Überführung in das besser charakterisierte Anhydrid wird die Rohsäure ohne weitere Behandlung $1^1/_2$ Stunden lang mit Essigsäure-anhydrid gekocht. Nach dem Abdunsten des unverbrauchten Essigsäure-anhydrids hinterbleibt eine prachtvoll krystallisierende, aber durch Verunreinigungen noch braun gefärbte Masse.

Wird sie aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert, so erhält man die farblosen, charakteristischen Krystalle des cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-anhydrids[1]) vom Schmelzp. 160—161°.[2])

4,395, 3,570 mg Subst.: 9,720, 7,870 mg CO_2, 2,31, 1,88 mg H_2O.

$C_7H_8O_3$	Ber.	C 60,0	H 5,7
	Gef.	„ 60,3, 60,1	„ 5,9, 5,9.

Katalytische Hydrierung der cis-3,6-Endoäthylen-Δ^4-tetrahydrophtalsäure zu XVIII.

Eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Tetrahydro-Säure — gewonnen durch Auflösen von 4 g des Additions-

[1]) B. 31, 1953 (1898).

[2]) Das für den Fall einer 1,2-Addition von Maleinsäure- (bzw. Dibrommaleinsäure-)anhydrid an Cyclopentadien hier zu erwartende cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure-anhydrid schmilzt bei 73°, also wesentlich tiefer [Perkin, Soc. 65, 589 (1894)].

Digitized by Google

produktes aus Maleinsäure-anhydrid und $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien in Soda — wird zusammen mit 0,1 g Palladiumkolloid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird dann in einigen Minuten aufgenommen. Die beim Ansäuern der Lösung sich krystallinisch abscheidende Hexahydro-Säure wurde zur Analyse durch einmaliges vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser vorbereitet. — Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 148—152°, doch ist wegen der eintretenden Anhydridbildung der Schmelzpunkt von der Art des Erhitzens abhängig.

4,970, 4,550 mg Subst.: 11,150, 10,215 mg CO_2, 3,24, 2,97 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$	Ber. C 60,6	H 7,1
	Gef. „ 61,2, 61,2	„ 7,3, 7,3.

Die Säure ist in Wasser, auch in der Kälte, leicht löslich und geht außerordentlich leicht in ihr Anhydrid über.

Das Anhydrid entsteht beim kurzen Behandeln der Säure mit Acetylchlorid als farblose, gut krystallisierende Substanz, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 187° schmilzt.

4,979, 5,036 mg Subst.: 12,215, 12,365 mg CO_2, 3,07, 3,09 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,6	H 6,7
	Gef. „ 66,94, 66,96	„ 6,9 6,8.

trans-3,6-Endoäthylen-hexahydro-phtalsäure (XIX).

Werden 2 g der soeben beschriebenen cis-Säure (XVIII) mit 10 ccm Salzsäure (D. 1,19) im Einschlußrohr 2—3 Stunden auf 180–190° erhitzt, so ist der Rohrinhalt nach dem Erkalten mit gut ausgebildeten Krystallen durchsetzt, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 234° schmelzen. Ihre Löslichkeit in Wasser ist auch in der Siedehitze nur gering.

4,691 mg Subst.: 10,414 mg CO_2, 2,98 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$	Ber. C 60,60	H 7,07
	Gef. „ 60,55	„ 7,11.

Die Versuche zur Überführung der trans-Säure in ein Anhydrid sind völlig resultatlos verlaufen. Sowohl beim Auflösen der Säure in Acetylchlorid, wie beim Kochen da-

Digitized by Google

mit, wie endlich beim längeren Erhitzen mit diesem Agens im Einschlußrohr auf 100° wird stets die Säure unverändert zurückgewonnen.

Kocht man die trans-Säure mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid, so erhält man nach dem Abdestillieren des letzteren und Abdunsten der Reste im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure einen hochviscosen, schwach gelblich gefärbten Rückstand, dessen Verhalten an das hochmolekulare Anhydrid der trans-Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure von Perkin[1]) erinnert.

Versuche zur Gewinnung eines Anhydrids der trans-Endomethylen-3,6-hexahydro-phtalsäure (XX).

Wird diese Säure[2]) — wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben — energisch mit Acetylchlorid behandelt, so erhält man sie unverändert zurück. — Schmelzpunkt 195°.

4,930, 5,028 mg Subst.: 10,580, 10,820 mg CO_2, 2,95, 3,01 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_4$	Ber.	C 58,69	H 6,52
	Gef.	„ 58,56, 58,69	„ 6,7, 6,7.

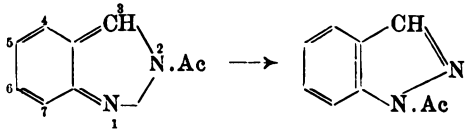
Über den Einfluß von Substituenten auf Bildung und Umlagerungsfähigkeit acylierter Indazole;

von *K. v. Auwers, A. Ernecke* und *E. Wolter*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 20. Dezember 1929.)

Die Umlagerung von 2-Acyl-indazolen in 1-Derivate:



findet in manchen Fällen so leicht statt, daß die labilen 2-Verbindungen bis jetzt noch nicht gefaßt werden konnten,

[1]) Soc. **65**, 572, 980 (1894). [2]) A. **460**, 113 (1928).

Digitized by Google

während sie in anderen nur durch starke Mittel erzwungen werden kann. Maßgebend ist in erster Linie die Natur des Säurerestes; daneben spielen aber auch die etwa vorhandenen Substituenten eine Rolle. Ihre Art kommt dabei nach den bisherigen Beobachtungen weniger in Betracht als ihr Ort. Substitution an den Stellen 4, 5 und 6 im Benzolkern pflegt von geringer Bedeutung zu sein; eine mehr oder weniger deutliche Wirkung konnte dagegen bei Substitution in den beiden Nachbarstellungen 3 und 7 nachgewiesen werden.

Die 3-Derivate verhalten sich bei den meisten Umsetzungen ähnlich wie der Stammkörper, zeigen aber bei der Acylierung einen charakteristischen Unterschied, denn die Bildung von 2-Acylverbindungen gelingt bei ihnen nur ganz ausnahmsweise. Beliebige Substituenten in 3-Stellung erschweren oder verhindern also den Zutritt eines Säurerestes an das 2-Stickstoffatom, wirken also wohl wesentlich durch ihre Raumerfüllung. Umgekehrt kann, wie aus manchen Beobachtungen hervorgeht, die Beständigkeit der 2-Acylderivate erhöht werden, wenn sich in 7-Stellung ein Substituent befindet. Festgestellt wurde dies bisher bei zwei Nitroverbindungen und einem 7-Acetylamino-indazol. Danach scheint es auch in diesen Fällen nicht auf die Natur des Substituenten anzukommen, sondern jeder sucht, wie ein 3-Substituent, den Säurerest von sich fernzuhalten, so daß auch hier vorwiegend räumliche Verhältnisse entscheidend sein dürften.

Um hierüber noch etwas mehr Sicherheit zu erhalten, haben wir einige Versuche mit dem 5,7-*Dimethyl-* und dem 5,7-*Dibrom-indazol* angestellt, also Substanzen, von denen die erste einen positiven Rest, die zweite ein negatives Atom in 7-Stellung enthält.

Das bereits von Bamberger[1]) dargestellte 5,7-*Dimethyl-indazol* wurde zunächst nach verschiedenen Methoden methyliert, ohne daß hierbei wesentliche Abweichungen vom Verhalten des Stammkörpers zu beobachten gewesen wären.

[1]) A. 305, 310 (1899).

Digitized by Google

So lieferte es bei der Behandlung mit Methyljodid und Natriummethylat ein Gemisch von 1- und 2-Methyl-derivat, während Erhitzen der Base mit Jodmethyl allein zum 2-Isomeren führte, die Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl dagegen fast ausschließlich die 1-Verbindung ergab. Auch die Tatsache, daß aus dem 1-Carbonsäuremethylester der Base bei längerem Kochen unter Austritt von Kohlendioxyd ein Gemisch der beiden N-Methylderivate entstand, entspricht ähnlichen Beobachtungen bei anderen Indazolen.

Durch kurzes Aufkochen des Indazols mit Essigsäureanhydrid hatte Bamberger ein bei 116—117° schmelzendes *Acetylderivat* erhalten. Gewöhnlich entstehen bei dieser Arbeitsweise die stabilen 1-Acylverbindungen. Da man jedoch denselben Körper erhielt, als man in Pyridin Acetylchlorid auf das Indazol einwirken ließ oder dessen Silbersalz in eiskalter ätherischer Aufschlämmung mit dem Chlorid behandelte, war zu vermuten, daß die fragliche Verbindung das 2-Derivat sei. Dafür sprach auch die Tatsache, daß die Substanz in ätherischer Lösung durch trocknen Chlorwasserstoff sofort verseift wurde.

Entsprechend dieser Auffassung lagerte sich die Acetylverbindung in ein Isomeres um, als man sie $^1/_4$ Stunde unter gewöhnlichem Druck sieden ließ. Der neue Körper schmolz bei 72° und war bei Zimmertemperatur in Äther gegen Chlorwasserstoff beständig. In ihm liegt also das 1-Derivat vor.

Aus den angegebenen Tatsachen folgt, daß das in 7-Stellung befindliche Methyl den Übertritt des Säurerestes vom 2- zum 1-Stickstoff erschwert, aber nicht verhindert.

Bestätigt wurde dies durch Versuche über die *Benzoylierung* des Dimethylindazols, denn das nach der Pyridinmethode gewonnene *labile Isomere* vom Schmelzp. 111—112° ging erst bei längerem Sieden unter vermindertem Druck in das bei 98° schmelzende *stabile 1-Derivat* über.

Erheblich mehr Schwierigkeiten bereiteten die Acylderivate des gleichfalls bereits bekannten 5,7-*Dibromindazols.*[1])

[1]) Auwers u. Lohr, J. pr. [2] **108**, 316 (1924).

Digitized by Google

Wurde die Base längere Zeit auf dem Wasserbad mit Essigsäureanhydrid erwärmt oder kurz damit aufgekocht, so entstand die gleiche, bei 155—156° schmelzende Substanz, die man auch erhielt, wenn man das Silbersalz des Indazols mit Acetylchlorid schüttelte. In Pyridin gelang die Acetylierung nicht; man gewann vielmehr regelmäßig das Ausgangsmaterial zurück. In ätherischer Lösung wurde der Körper durch Chlorwasserstoff leicht zum Dibrom-indazol verseift, verhielt sich also wie ein 2-Derivat. Jedoch gelang es nicht, ihn in ein Isomeres umzulagern, denn wenn man ihn unter verschiedenen Bedingungen (vgl. exper. Teil) auf hohe Temperatur erhitzte, wurde regelmäßig der Säurerest abgespaltet, auch wenn man nach Möglichkeit für Ausschluß von Feuchtigkeit gesorgt hatte.

Nach diesen Beobachtungen konnte die Substanz entweder die 2-Verbindung sein, deren Umlagerung durch das Bromatom in 7-Stellung verhindert wurde; oder es konnte das 1-Isomere vorliegen, das wegen der Nachbarschaft des Broms regelwidrig leicht verseifbar war.

In der Hoffnung, daß das *Benzoylderivat* weniger leicht verseifbar sein würde, wandte man sich dessen Darstellung zu. In Pyridin gelang sie nicht; ebensowenig durch Erhitzen des Dibrom-indazols mit Benzoylchlorid bis zur Siedetemperatur. Als man aber auf das Silbersalz des Indazols in Äther das Chlorid einwirken ließ, erhielt man ein Benzoylierungsprodukt, das bei 136,5—137° schmolz.

Leitete man in eine absolut-ätherische Lösung des Körpers durch eine Capillare trocknen Chlorwasserstoff ein, so begann nach etwa der achten Blase die Abscheidung von salzsaurem Dibrom-indazol. In absolut-benzolischer Lösung trat die Spaltung sofort ein. Um das vermutliche 2-Derivat in das stabile 1-Isomere überzuführen, erhitzte man es 5 Minuten im Schwefelsäurebad auf 150—160°, jedoch entstand hierbei das freie Dibrom-indazol. Dieselbe Zersetzung fand statt, als man den Versuch in einem sorgfältig getrockneten und dicht verschlossenem Gefäß wiederholte.

Digitized by Google

Auch in diesem Fall blieb somit die Frage, ob ein 1- oder 2-Derivat vorlag, offen.

Es ist früher gezeigt worden[1]), daß aus den Chloriden halogenierter Fettsäuren und Indazolen nach den bisherigen Versuchen ausschließlich 1-Acylderivate entstehen, unabhängig von der jeweiligen Arbeitsweise. Man stellte daher ein N-*Chloracetyl-derivat* des Dibrom-indazols dar und prüfte in der üblichen Weise seine Beständigkeit gegen trockenen Chlorwasserstoff. Schon die ersten Blasen des Gases schieden aus der benzolischen Lösung salzsaures Dibrom-indazol aus. Es war also wiederum eine Substanz entstanden, die das Verhalten eines 2-Derivates zeigte, jedoch eine ungewöhnliche leicht spaltbare 1-Verbindung sein konnte.

Um zu einer Entscheidung zu gelangen, versuchte man nunmehr das 1-*Acetyl-5,7-dibrom-indazol* nach dem von Auwers und Frese[2]) für derartige Synthesen ausgearbeiteten Verfahren aufzubauen. Der einzuschlagende Weg geht aus den Angaben im Versuchsteil hervor.

Es stellte sich jedoch bald ein Hindernis ein, denn die Einführung eines Acetyls in die Aminogruppe des Dibrom-amino-benzaldoxims gelang trotz vieler Bemühungen nicht. Ebenso erfolglos blieben Versuche, den Dibrom-amino-benzaldehyd selber zu acetylieren. Ging man aber umgekehrt von der Acetylverbindung des o-Amino-benzaldehyds aus, so trat bei allen Bromierungsversuchen nur *ein* Bromatom in den Kern ein, das die *para*-Stellung aufsuchte. Es handelt sich also um ein Versagen von Reaktionen, wie es in ähnlichen Fällen schon mehrfach beobachtet worden ist.

Nach diesen Mißerfolgen gedachte man die *Spektrochemie* zur Aufklärung der Struktur jener Acylverbindungen heranzuziehen, denn 2-Acyl-indazole haben sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen erheblich höhere Exaltationen als die 1-Isomeren.[3])

---

[1]) A. **438**, 5f. (1924); **451**, 283 (1927). [2]) A. **450**, 273 (1926).

[3]) Auwers u. Allardt, A. **438**, 11f. (1924). In dieser Arbeit sind die 1-Verbindungen noch als „labile 2-Derivate" aufgefaßt.

Digitized by Google

	$E\,\Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
2-Acyl-indazole	+ 1,60	+ 77%
1-Acyl-indazole	+ 0,85	+ 40%

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Körpern optisch untersucht, deren spezifische Exaltationen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Nr.	Substanz	t^0	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\,\Sigma_D^{20}$
1	2-Äthyl-indazol[1]) . .	16,2	+ 1,33	+ 1,41	+ 47%	+ 51%	+ 1,4
2	2-Äthyl-5,7-dibrom-indazol	23,6	+ 1,63	+ 1,69	+ 52	—	+ 1,7
3	N-Acetyl-5,7-dibrom-indazol[2]).	21,9	+ 0,18	+ 0,31	+ 71	—	+ 0,3
		27,0	+ 0,30	+ 0,44	+ 82	—	+ 0,45
4	Indazol-1-carbonsäure-äthylester . .	19,6	+ 0,63	+ 0,69	+ 31	+ 32	+ 0,7
5	Indazol-1-carbonsäure-amylester . .	19,9	+ 0,62	+ 0,68	+ 29	+ 30	+ 0,7
6	5,7-Dibrom-indazol-N-carbonsäure-äthyl-ester[2])	20,9	+ 0,56	+ 0,60	+ 61	—	+ 0,6
7	5,7-Dibrom-indazol-N-carbonsäure-amylester	65,0	*+ 1,02*	*+ 1,06*	*+ 69*	—	+ 0,95
		78,8	*+ 1,06*	*+ 1,15*	*+ 74*	—	+ 1,0

Die Konstanten des zum Vergleich zunächst untersuchten 2-*Äthyl-5,7-dibrom-indazols* zeigen, daß, wie erwartet, der Eintritt von 2 Bromatomen das spektrochemische Verhalten der Stammsubstanz kaum beeinflußt. Um so überraschender waren daher die Ergebnisse der Bestimmungen an der *Acetylverbindung* des gebromten Indazols, bei denen die Vereinigung von schwachen Exaltationen des Brechungsvermögens, mit starken des Zerstreuungsvermögens ohne weiteres den Eindruck der Unrichtigkeit machten. Da man die Bestimmungen wegen des über 100° liegenden Schmelzpunktes der Substanz hatte in Chinolin ausführen müssen, bestand die Möglichkeit, daß dieses, sonst für derartige

[1]) Auwers u. Kohlhaas, A. 437, 62 (1924).
[2]) Bestimmungen in Chinolin.

Digitized by Google

Zwecke vorzüglich geeignete Lösungsmittel in diesem Fall ausnahmsweise unbrauchbar sei. Auch konnte das leicht zersetzliche Acetylderivat selbst bei gewöhnlicher Temperatur von dem basischen Mittel angegriffen werden, wie in der Tat am Schlusse der einen Beobachtungsreihe festgestellt wurde.

Man ging daher zur Untersuchung von N-Carbonsäureestern über, weil diese Körper weniger leicht verseift werden, und man außerdem hoffen durfte, unter derartigen Derivaten des Dibrom-indazols das eine oder andere zu finden, das unter 100° schmolz. Da N-Carbonsäureester des einfachsten Indazols noch nicht optisch untersucht worden waren, wurde dies zunächst nachgeholt. Die Zahlen der Tabelle (Nr. 4 u. 5) lehren, daß die spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen denen anderer 1-Acylderivate ähnlich sind, aber hinter den Durchschnittswerten etwas zurückbleiben.

Von den Abkömmlingen des gebromten Indazols mußte der N-Carbonsäure-*äthyl*ester gleichfalls wegen seines hohen Schmelzpunktes in Chinolin untersucht werden; die undurchsichtigen Ergebnisse der Beobachtungen konnten also wiederum durch das Lösungsmittel verschuldet sein. Dagegen ließ sich der entsprechende *Amyl*ester im Schmelzfluß untersuchen. Leider brachten auch diese Bestimmungen eine Enttäuschung, da sie nicht ganz eindeutig waren. Das Zerstreuungsvermögen der Substanz deutet zwar bestimmt darauf hin, daß sie ein 2-Derivat ist, jedoch liegt andererseits der Wert von $E\,\Sigma_D^{20}$ dem Normalwert der 1-Isomeren sehr nahe. Da jedoch auch die N-Carbonsäureester des Stammindazols etwas niedrigere Exaltationen haben als andere Acylderivate, wird vermutlich bei den gebromten Verbindungen dasselbe der Fall sein, und zwar in stärkerem Maße, da sich Veränderungen spektrochemischer Grundwerte nach deren absoluten Höhe zu richten pflegen. Aus den optischen Bestimmungen geht also mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß die fraglichen N-Acylderivate des Dibrom-indazols 2-Verbindungen sind, doch ist der Beweis nicht sicher.

Digitized by Google

Schließlich suchte man eine Entscheidung mit Hilfe der Acylderivate des 3,5,7-*Tribrom-indazols* herbeizuführen. Wie bereits eingangs bemerkt, pflegen Substituenten in 3-Stellung die Entstehung von 2-Acylverbindungen zu verhindern. Insbesondere ist dies seinerzeit auch am 3-Bromindazol festgestellt worden. Danach war vorauszusehen, daß sich bei der Acylierung des 3fach gebromten Indazols, falls sie überhaupt gelang, der Säurerest an das 1-Stickstoffatom begeben würde. War nun das in 7-Stellung befindliche Bromatom die Ursache für die leichte Verseifbarkeit der als 1-Derivate aufgefaßten acylierten Dibromindazole, so mußte diese Eigenschaft bei den Abkömmlingen des Tribrom-indazols wiederkehren. Waren diese aber beständig, so konnten die fraglichen Dibrom-verbindungen nur 2-Derivate sein, deren Zersetzlichkeit mit der Stellung des Säurerestes im Einklang stand.

Versuche, in der Kälte ein labiles Acetyl-derivat des Tribrom-indazols darzustellen, gelangen nicht, denn es trat keine Umsetzung ein. Ließ man aber in der Wärme Essigsäureanhydrid auf die Base einwirken, so entstand eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 140°, die in ätherischer oder benzolischer Lösung von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur nicht angegriffen wurde, also das normale Verhalten eines 1-Derivates zeigte.

Nach dem oben Gesagten darf man aus der Gesamtheit der angeführten Tatsachen den Schluß ziehen, daß bei der Acylierung des 5,7-Dibrom-indazols *2-Derivate* entstehen, die nicht die übliche Umlagerung erleiden, *da das Brom in 7-Stellung den Übertritt des Säurerestes an das benachbarte Stickstoffatom verwehrt.* Die hemmende Wirkung des Broms übertrifft die des Methyls, ähnlich wie das Halogen auch die Esterifizierung aromatischer Säuren mehr erschwert als Alkyle. Neben dem Ort der Substituenten übt also auch ihre Art einen gewissen Einfluß aus.

Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, stellte man entsprechende Versuche mit dem 7-*Methyl-* und dem 5,7-*Dichlor-indazol* an. Von der ersten Verbindung war das gleiche Verhalten zu erwarten, wie vom Dimethyl-derivat;

Digitized by Google

dagegen war es fraglich, ob Chlor als leichterer oder weniger Raum erfüllender Substituent in seiner Wirkung dem Brom gleichkommen würde.

Die Versuche mit dem *7-Methyl-indazol* verliefen in der Tat ganz ähnlich wie bei der 2fach methylierten Verbindung. So war das 2-Acetyl-derivat ein recht beständiger Körper, der sich nur schwer in das 1-Isomere umlagern ließ. Ferner konnten sowohl vom Chloracetyl-derivat wie vom N-Carbonsäure-methylester beide Strukturisomere gewonnen werden, während derartige Acylverbindungen bei Indazolen ohne 7-Substituenten nur in der 1-Form zu bestehen pflegen. Die Umlagerung des 2-Chloracetyl-derivates vollzog sich ähnlich schwierig wie die der Acetylverbindung, wogegen der 2-Carbonsäureester sich bemerkenswert glatt und leicht in das 1-Isomere überführen ließ. Die Struktur dieser Ester war auch aus ihren spezifischen Exaltationen klar zu entnehmen.

Nr.	Substanz	$t°$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
8	2-Derivat . . .	99,7	+ *1,61*	+ *1,73*	+ *75%*	+ 1,45
9	1-Derivat . . .	99,6	+ *1,14*	+ *1,20*	+ *42*	+ 0,90

Das noch nicht bekannte 5,7-*Dichlor-indazol* wurde nach dem von P. Jacobson[1]) entdeckten Verfahren zur Synthese von Indazolen gewonnen. Wie vom Dibrom-indazol konnten auch die Acylderivate dieses Indazols: die Acetyl-, Chloracetyl-verbindung und der N-Carbonsäure-äthylester, nur in je einer Form erhalten werden. Nach ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung stellten sie 2-*Derivate* dar; alle Versuche zur Umlagerung in die 1-Isomeren blieben erfolglos. Chlor in 7-Stellung verhindert also den Übertritt an den 1-Stickstoff ebenso wie dies Brom tut.

In früheren Arbeiten[2]) wurde gezeigt, welchen Einfluß die Natur des Säurerestes auf die Beständigkeit von 2-Acylindazolen ohne Substituenten in 3- oder 7-Stellung ausübt. Nur die Abkömmlinge gewisser aromatischer Säuren, insbesondere der o-Nitrobenzoesäure und o-Toluylsäure, setzen

[1]) B. **41**, 662 (1908).

[2]) Auwers u. Allardt, A. **438**, 1, 4 (1924); Auwers u. Demuth, A. **451**, 282 f. (1927).

Digitized by Google

ihrer Überführung in 1-Isomere erheblichen Widerstand entgegen, während 2-Acylverbindungen mit aliphatischen Säureresten mit wenigen Ausnahmen äußerst leicht umgelagert werden können. Auch wo die Beständigkeit solcher Substanzen etwas größer ist, genügt Erhitzen auf 150°, um die Umwandlung zu erzwingen.

Wie sehr der Eintritt eines 7-Substituenten, selbst eines Methyls, stabilisierend auf diese Körper wirkt, beweist am besten die Tatsache, daß das 2-Chloracetyl-derivat des 7-Methyl-indazols eine verhältnismäßig recht beständige Verbindung ist, während nach allen bisherigen Versuchen, die 2-Indazylide halogenierter Fettsäuren so labil sind, daß sie schon während ihrer Darstellung in die 1-Isomeren übergehen.

Die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Substituenten mag noch durch die folgende Übersicht verdeutlicht werden.

Acetylderivat des	Umlagerungsmethode	Ergebnis
7-Methyl-indazols	1/4 stünd. Sieden im Vakuum	Umlagerung zu etwa 75%
5,7-Dimethyl-indazols	1/4 stünd. Sieden unter gew. Druck	Partielle Umlagerung
7-Acetylamino-indazols	5 Min. Sieden im Vakuum	Umlagerung
7-Nitro-indazols	Einwirkung von Brom in Eisessig	„
5,7-Dichlor-indazols	Erhitzen auf 220° u. Sieden im Vak.	Keine Umlagerung
5,7-Dibrom-indazols	1/4 stünd. Sieden im Vakuum	„ „

Wie schon gesagt, liegt der Gedanke nahe, die Erscheinungen auf sterische Ursachen zurückzuführen und sie beispielsweise mit den V. Meyerschen Esterregeln in Vergleich zu setzen. Allerdings erlauben die bisherigen Versuche noch keine bestimmten Schlüsse. Erstens sind sie nicht sämtlich unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt worden, denn während im allgemeinen höhere Temperatur

Digitized by Google

zur Erzielung von Umlagerungen benutzt wurde, übernahm beim 7-Nitro-indazol Brom oder Bromwasserstoff diese Aufgabe. Es muß also zunächst festgestellt werden, ob sich auch andere stabile 2-Acyl-indazole auf diese Weise umlagern lassen. Zweitens erweckt folgender Punkt Zweifel: Wenn z. B. Brom in 7-Stellung infolge seiner Raumerfüllung den Zutritt eines Säurerestes an das benachbarte Stickstoffatom verhinderte, dann sollte man erwarten, daß das 3,5,7-Dibrom-indazol ebensowenig 1-Acylverbindungen zu bilden vermochte wie das 5,7-Dibromderivat. Tatsächlich läßt sich aber die 3 fach gebromte Base ohne besondere Schwierigkeit in 1-Stellung acetylieren. Danach könnte es scheinen, daß die Bildung von 1- oder 2-Acyl-indazolen und die Umlagerungsfähigkeit der letzteren wesentlich vom chemischen Charakter der beiden Stickstoffatome abhänge. Im 5,7-Dibrom-indazol ist die Basicität des 2-Stickstoffs stärker als die des anderen, daher unterbleibt die Wanderung des Säurerestes; tritt aber ein Bromatom neben den 2-Stickstoff, so kehren sich die Verhältnisse um. Natürlich können auch beide Momente: das sterische und das valenzchemische nebeneinander wirksam sein.

Bekanntlich gehen die Ansichten der Chemiker über den Begriff der „sterischen Hinderung“ noch auseinander. Die Umlagerung der 2-Acyl-indazole in die 1-Isomeren ist ein denkbar einfacher Vorgang, der sicher intramolekular verläuft. Möglicherweise könnte daher ein genaueres Studium dieser Reaktion etwas zur Aufklärung jenes Begriffes beitragen. Aus diesem Grunde soll diese Untersuchung fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.[1])

I. *Derivate des 5,7-Dimethyl-indazols.*

Der *Stammkörper* wurde nach einer Vorschrift von Bamberger[2]) dargestellt und schmolz, wie angegeben, bei 133—134°. Das *Pikrat*

[1]) Die Abschnitte I, II und ein Teil von IV sind von Herrn Ernecke bearbeitet, die Abschnitte III, V, VI und ein Teil von III von Herrn Wolter, der auch die spektrochemischen Bestimmungen ausgeführt hat.

[2]) A. 305, 310 (1899).

Digitized by Google

krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, schwefelgelben Nädelchen und schmilzt bei 171—172°.

Zur *Methylierung* erhitzte man zunächst das Dimethyl-indazol mit der 2—3 fach molekularen Menge Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° und arbeitete dann das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf. Das entstandene *2,5,7-Trimethyl-indazol* war ein Öl, das in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure ein einheitliches *Pikrat* lieferte. Sein Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 159—160°. Hellgelbe, feine Nädelchen; schwer löslich in Äther.

Um das isomere *1,5,7-Trimethyl-indazol* zu gewinnen, schlämmte man 10 g des Silbersalzes vom Dimethyl-indazol in 10 ccm absolutem Äther auf, gab die 2 fach molekulare Menge Jodmethyl hinzu und schüttelte das Gemisch 20 Stunden auf der Maschine. Das Filtrat vom Jodsilber gab mit Pikrinsäure einen Niederschlag, den man aus Methylalkohol umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt dieses *Pikrats* lag bei 161—162°; ein Gemisch der beiden Salze schmolz bei 136—137°. Blaßgelbe, flache, glasglänzende Nädelchen; in Äther leichter löslich als das Isomere.

Bei einem dritten Versuche kochte man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Dimethyl-indazol, 2 Mol.-Gew. Jodmethyl und $1^1/_2$ At.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol einige Stunden, bis die Flüssigkeit neutral reagierte und arbeitete dann in bekannter Weise auf. Aus der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches fiel auf Zusatz von Pikrinsäure zunächst rohes *2-Pikrat* (Schmelzp. 153—155°), aus der eingeengten Mutterlauge rohes *1-Pikrat* (Schmelzp. 150—154°) aus. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol ließen sich die Produkte leicht auf die oben angegebenen Schmelzpunkte bringen.

2-Carbonsäure-methylester.[1]) Man erhitzte das Indazol mit der 2—3 fach molekularen Menge Chlorameisensäure-methylester 2—3 Stdn. zum Sieden, destillierte darauf den überschüssigen Ester ab und krystallisierte den Rückstand 2 mal aus Ligroin vom Siedep. 70—80° um. Kleine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

0,0677 g Subst.: 8,2 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,7 Gef. N 13,7.

Zur *Abspaltung von Kohlendioxyd* ließ man den Ester unter einem Druck von 120—140 mm 3 Stunden unter Rückfluß sieden, destillierte dann bei einem Druck von 20 mm das gebildete Indazol ab und versetzte es in ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge

[1]) Wenn auch kein Umlagerungsversuch mit dem Körper angestellt worden ist, darf doch nach Analogie mit dem Verhalten des Dimethyl-indazol-derivates angenommen werden, daß die Verbindung zur 2-Reihe gehört.

Digitized by Google

Pikrinsäure. Die Hauptmenge des Pikrats, die zuerst ausfiel, war annähernd reines *2-Pikrat* und war nach 2 maligen Umkrystallisieren aus Methylalkohol völlig rein. Schmelzp. 159—160°. Aus dem stark eingeengten Filtrat erhielt man in geringer Menge ein zweites Produkt, das sich nicht völlig reinigen ließ, jedoch durch Mischschmelzpunkte mit den beiden Pikraten als *1-Derivat* erkannt wurde.

2-Acetyl-derivat. Beim ersten Versuch kochte man das Dimethylindazol 5 Minuten mit Essigsäureanhydrid; beim zweiten gab man zu seiner Lösung in völlig trocknem, gut gekühlten Äther $^1/_2$ Mol.-Gew. Acetylchlorid, das zuvor über Dimethylanilin destilliert worden war; beim dritten ließ man in eine Lösung des Indazols in eiskaltem Pyridin die 2 fach molekulare Menge Acetylchlorid tropfen. In allen Fällen entstand glatt das bereits von Bamberger[1]) gewonnene *Acetyl-derivat* vom Schmelzp. 116—117°. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung des Körpers fiel ein salzsaures Salz aus, das beim Verreiben mit Wasser reines *5,7-Dimethyl-indazol* hinterließ.

1-Acetyl-derivat. Zur Umwandlung in das stabile *1-Isomere* ließ man die eben beschriebene Verbindung unter gewöhnlichem Druck $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß sieden und destillierte darauf das Produkt über. Da es unscharf schmolz, behandelte man es in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff. Es entstand ein starker Niederschlag von salzsaurem Dimethyl-indazol; das Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen eine Substanz, die roh bei 65—68°, nach 3 maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 72° schmolz. Glänzende, weiße Flöckchen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Wurde durch Natronlauge zum Dimethyl-indazol verseift, jedoch durch Chlorwasserstoff in Äther nicht angegriffen.

0,1096 g Subst.: 14,1 ccm N (10°, 745 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,0.

2-Benzoyl-derivat. Wurde nach der Pyridinmethode gewonnen und aus Ligroin (Siedep. 80—90°) umkrystallisiert. Verwachsene, weiße Nadeln vom Schmelzp. 111—112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin. Wird in Äther durch Chlorwasserstoff verseift.

0,0682 g Subst.: 6,85 ccm N (16°, 733 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,2 Gef. N 11,3.

1-Benzoyl-derivat. Dimethyl-indazol erhitzte man kurz mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid zum Sieden und krystallisierte das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt 2 mal aus Ligroin um. Seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin. In Äther gegen Chlorwasserstoff beständig.

0,1229 g Subst.: 12,0 ccm N (13°, 739 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,2 Gef. N 11,3.

[1]) A. a. O., S. 311.

Digitized by Google

Um den Körper aus dem labilen Isomeren zu gewinnen, ließ man dieses im Vakuum 20 Min. sieden, destillierte über, löste in Äther auf, leitete Chlorwasserstoff ein, filtrierte vom ausgeschiedenen salzsauren Dimethyl-indazol ab und engte das Filtrat in einem Strom trockner Luft ein. Der Rückstand schmolz roh bei 80°, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 98°. Ein Gemisch der beiden Benzoyl-derivate schmolz bei etwa 85°.

II. Derivate des 5,7-Dibrom-indazols.

Das *Ausgangsmaterial* wurde nach den Angaben von Auwers und Lohr[1]) dargestellt und schmolz bei 197°.

2-Äthyl-derivat. 2 g Dibrom-indazol und 8 g Äthyljodid erhitzte man 20 Stunden im Xylolofen. Das entstandene gelbliche Öl ging unter 15 mm Druck zwischen 196° und 204° über; eine schärfere Bestimmung war wegen der geringen Menge nicht möglich. Ein Pikrat konnte von der Base nicht erhalten werden.

0,2135 g Subst.: 17,7 mm N (22°, 741 mm).

$C_9H_8N_2Br_2$ Ber. N 9,2 Gef. N 9,1.

Daß der Körper das 2-Derivat war, ging aus seinen spektrochemischen Konstanten klar hervor. Versuche, das 1-Isomere darzustellen, hatten keinen Erfolg; anscheinend erschwerte das benachbarte Bromatom seine Bildung.

2-Acetyl-derivat. 1 g Dibrom-indazol-silber und 0,3 g Acetylchlorid wurden in trocknem Äther 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Filtrat vom Chlorsilber hinterließ einen festen Rückstand, den man aus Eisessig umkrystallisierte. Verfilzte, weiße Nadeln vom Schmelzp. 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzin.

0,0776 g Subst.: 6,0 ccm N (15°, 745 mm).

$C_9H_6ON_2Br_2$ Ber. N 8,8 Gef. N 8,8.

Derselbe Körper entstand, wenn man das Indazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmte oder kurz aufkochte. Durch trocknen Chlorwasserstoff in Äther wurde die Verbindung glatt verseift.

Als man die Substanz 10 Minuten unter gewöhnlichem Druck sieden ließ, verharzte sie. Man kochte darauf eine andere Probe im Vakuum $^3/_4$ Stunde unter Rückfluß, destillierte das Produkt und ließ in ätherischer Lösung Chlorwasserstoff darauf einwirken. Es schied sich salzsaures Dibrom-indazol aus; das Filtrat ließ beim Eindampfen nichts zurück. Bei einem dritten Versuch ließ man die Verbindung unter einen Druck von 130—140 mm etwa 20 Minuten sieden, destillierte über und krystallisierte um. Die Substanz schmolz bei 197°, war also

[1]) J. pr. [2] 108, 315 (1924).

Digitized by Google

Dibrom-indazol. Ebenso verlief ein Versuch, bei dem die Substanz unter 15 mm Druck $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten wurde.

2-Benzoyl-derivat. Aus Benzoylchlorid und dem Silbersalz des Indazols in ätherischer Aufschlämmung erhielt man eine Substanz, die in rohem Zustand bei 136,5—137° schmolz und beim Umkrystallisieren aus Schwerbenzin (Schmelzp. 100—120°) ihrem Schmelzpunkt nicht änderte. Lange, weiße Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

0,0292 g Subst.: 2,0 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{14}H_8ON_2Br_2$ Ber. N 7,4 Gef. N 7,6.

Bei mehreren Versuchen, nach der Pyridinmethode oder durch Kochen des Indazols mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung zu gewinnen, erhielt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Über die vergeblichen Versuche zur Umlagerung der Verbindung ist bereits im allgemeinen Teil berichtet worden.

2-Chloracetyl-derivat. 1 g Dibrom-indazol wurde mit 8 g Chloracetyl-chlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung gekocht. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Chlorids erstarrte der Rückstand, den man darauf aus Benzin (Siedep. 80—90°) umkrystallisierte. Kurze, feine Nadeln vom Schmelzp. 146—148°. Leicht löslich in Benzol und Aceton. Leicht verseifbar.

0,1046 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 745 mm).

$C_9H_5ON_2ClBr_2$ Ber. N 8,0 Gef. N 8,2.

2-Carbonsäure-äthylester. Man kochte das gebromte Indazol 6 Stunden mit überschüssigem Chlorameisensäure-äthylester unter Rückfluß, verjagte dann den Überschuß des Esters und krystallisierte den Rückstand aus Benzin um. Rosettenförmig verwachsene Nadeln aus Benzin. Schmelzp. 112,5—113°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1469 g Subst.: 10,7 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. N 8,1 Gef. N 8,2.

2-Carbonsäure-amylester. Das Indazol erhitzt man mit der 3fachen Menge Chlorameisensäure-amylester ungefähr 4 Stunden im Ölbad auf 170—180° und destillierte im Vakuum auf dem Wasserbade den überschüssigen Ester ab. Es hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das durch Verreiben mit Alkohol zur Krystallisation gebracht werden konnte. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 57—58°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwerer in Benzin.

0,1281 g Subst.: 8,2 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2Br_2$ Ber. N 7,2 Gef. N 7,3.

Digitized by Google

III. Derivat des 3,5,7-Tribrom-indazols.

1-Acetyl-derivat. Als man das Tribrom-indazol[1]) in absolut-ätherischer Lösung mit Acetylchlorid längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen ließ, erfolgte keine Umsetzung. Man erhitzte darauf das Indazol mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum Sieden. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Acetylverbindung fast quantitativ in kleinen, büschelförmig verwachsenen Nädelchen aus, die man aus einem Gemisch von Petroläther und wenig Benzol umkrystallisierte. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1509 g Subst.: 9,3 ccm N (14°, 747 mm).

$C_9H_5ON_2Br_3$ Ber. N 7,1 Gef. N 7,0.

Wurde trockner Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische oder benzolische Lösung des Körpers eingeleitet, so schied sich auch nach längerer Zeit kein Niederschlag aus, und beim Eindunsten der Lösung blieb das Acetylderivat schmelzpunktsrein zurück.

IV. Versuch zu einer Synthese des 1-Acetyl-5,7-dibrom-indazols.

Zu einer wäßrigen Lösung von o-Amino-benzaldehyd ließ man unter Rühren die doppelt-molekulare Menge Brom, das gleichfalls in Wasser gelöst war, hinzutropfen. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Körper konstant bei 135—136°, statt 137° bis 137,5°.[2])

Diesen *2-Amino-3,5-dibrom-benzaldehyd* erwärmte man in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Hydroxylamin 1 Stunde auf dem Wasserbad, spritzte das *Oxim* mit Wasser aus und krystallisierte es 2mal aus Benzol um. Lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 186°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin. Wird nur von konz. Laugen aufgenommen.

0,0855 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_7H_6ON_2Br_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,3.

Zur *Acetylierung* erwärmte man das Oxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2—3 Min. auf dem Wasserbad. Das entstandene Produkt schmolz nach 3maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 129°. Im allgemeinen leicht löslich.

Die Analyse ergab, daß nur *ein* Essigsäurerest eingetreten war.

0,1218 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 743 mm).

$C_9H_6O_2N_2Br_2$ Ber. N 8,3 Gef. N 8,5.

Da der Körper von Natronlauge nicht aufgenommen wurde, auch wenn er zuvor mit Alkohol befeuchtet worden war, und mit größter

[1]) J. pr. [2] 108, 316 (1924).

[2]) Bamberger und Demuth, B. 34, 1338 (1901); I. Müller B. 42, 3700 (1909).

Digitized by Google

Leichtigkeit zum Oxim verseift wurde, befand sich das Acetyl nicht in der Aminogruppe, sondern am Sauerstoff der Oximidogruppe.

Da bei energischeren Acetylierungsversuchen zu befürchten war, daß das Oxim in das entsprechende Nitril verwandelt werden würde, versuchte man zunächst in die Aminogruppe des freien Aldehyds Acetyl einzuführen und dann ein Oxim darzustellen. Aber selbst bei andauerndem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat trat keine Acetylierung ein.

Man schlug daher den umgekehrten Weg ein, indem man den leicht erhältlichen 2-Acetylamino-benzaldehyd mit Brom behandelte. Man löste zu diesem Zweck die Substanz in Eisessig und ließ dann 1 oder 2 Mol.-Gew. Brom bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedehitze einwirken. In allen Fällen schied sich auf Zusatz von Wasser dasselbe Reaktionsprodukt aus, das aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadeln krystallisierte und bei 170—171° schmolz. Die Analyse ergab, daß der Körper nur *ein* Bromatom enthielt, also der *2-Acetylamino-5-brom-benzaldehyd* war. Die Ausbeute war quantitativ.

0,1260 g Subst.: 6,35 ccm N (17°, 759 mm). — 0,0975 g Subst.: 0,0758 g AgBr.

$C_9H_8O_2NBr$ Ber. N 5,8 Br 33,0 Gef. N 5,8 Br 33,1.

Zur Darstellung des Körpers ist es nicht nötig, erst die Acetylverbindung des o-Amino-benzaldehyds rein darzustellen. Es genügt, den Aldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurz aufzukochen und dann die Masse mit der berechneten Menge Bromwasser durchzuschütteln.

Um das *Oxim* dieses Aldehyds zu erhalten, erhitzte man ihn in wäßrig-alkoholischer Lösung mit je der $1^1/_2$ fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumcarbonat 1 Stunde auf dem Wasserbad. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war quantitativ. Feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 191—192°. Leicht löslich in Alkali und den meisten organischen Mitteln.

0,1215 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 744 mm).

$C_9H_9O_2N_2Br$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1.

V. Derivate des 7-Methyl-indazols.

Bei der Darstellung des *7-Methyl-indazols* folgte man im wesentlichen der Vorschrift von P. Jacobson und Huber[1]), doch gelang es durch folgende Arbeitsweise die Ausbeute von 20 Proc. auf über 30 Proc. zu erhöhen. Man rührt 10 g *vic.* m-Acet-xylidid mit 30 ccm Eisessig an, wobei es zum größten Teil in Lösung geht, leitet etwa 20 Minuten einen kräftigen Strom nitroser Gase ein, bis sich die dunkelgrüne

[1]) B. 41, 666 (1908).

Digitized by Google

Lösung bei kurzem Stehen nicht mehr aufhellt, gießt in Eiswasser, trocknet die krystallinisch abgeschiedene Nitrosoverbindung sorgfältig und kocht sie dann mit 75 ccm trocknem Benzol 1 Stunde unter Rückfluß. Das Rohprodukt wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 138°, wie angegeben.

Das *Pikrat* fällt beim Zusammengeben ätherischer Lösungen der Komponenten sofort aus und krystallisiert aus Alkohol in kanariengelben, feinen Nädelchen vom Schmelzp. 158°.

2-Acetyl-derivat. a) Man kochte die Base kurz mit Essigsäureanhydrid auf. Beim Erkalten schied sich die Acetylverbindung in langen, zu Büscheln verwachsenen Spießen ab, die aus Benzin (Siedepunkt 80—90°) umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 85—86°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

b) Als man zu einer ätherischen Lösung von 7-Methyl-indazol (2 Mol.-Gew.) salzsäurefreies Acetylchlorid (1 Mol.-Gew.) gab, fiel sofort das salzsaure Salz der Base (1 Mol.-Gew.) aus. Das Filtrat wurde im Luftstrom eingeengt, bis sich Krystalle abzuscheiden begannen, und dann in einer Kältemischung abgekühlt. Das erhaltene Produkt war identisch mit dem oben beschriebenen.

0,1400 g Subst.: 20,1 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ Ber. N 16,1 Gef. N 16,2.

Wurde trockner Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der Substanz eingeleitet, so begann nach etwa 20 Blasen die Abscheidung von salzsaurem Methyl-indazol.

Zur *Umlagerung* in das stabile 1-Isomere stellte man folgende Versuche an:

a) Nach $^1/_4$ stündigem Kochen mit Eisessig erhielt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

b) Bei 200° lagerte sich die Substanz im Laufe von 10 Minuten nur zum Teil um.

c) Man ließ die Acetylverbindung $^1/_4$ Stunde im Vakuum sieden und destillierte sie dann. Unter 12 mm Druck ging bei 138° ein Öl über, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Da es mit Pikrinsäure keine Fällung gab, enthielt es keine Base, stellte also vermutlich ein Gemisch der beiden Acetylderivate dar. Um das 2-Isomere zu entfernen, leitete man in die ätherische Lösung des Produktes so lange Chlorwasserstoff, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Man filtrierte darauf vom Salz ab, dunstete das Filtrat in einem Strom trockner Luft ein und vertrieb die letzten Spuren von Äther und Salzsäure im Vakuumexsiccator.

Aus 1,9 g Ausgangssubstanz erhielt man so 0,38 g salzsaures Methyl-indazol, die 0,40 g 2-Acetylderivat entsprachen, und 1,30 g 1-Derivat. 0,20 g blieben im Kolben zurück oder waren verloren gegangen. Danach hatten sich ungefähr 75 Proc. der 2-Verbindung umgelagert.

Digitized by Google

Das *1-Derivat* ist in organischen Mitteln sehr leicht löslich, läßt sich aber aus viel Wasser umkrystallisieren. Kurze, derbe Nadeln vom Schmelzp. 31—32°.

0,1353 g Subst.: 19,4 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ Ber. N 16,1 Gef. N 16,2.

2-Chloracetyl-derivat. Wurde in ätherischer Lösung wie die Acetylverbindung dargestellt. Rosettförmig verwachsene Nädelchen aus Benzin (Siedep. 80—90°). Schmelzp. 125,5—126,5°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. Wird durch Chlorwasserstoff sofort verseift.

0,1130 g Subst.: 13,5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{10}H_9ON_2Cl$ Ber. N 13,4 Gef. N 13,4.

1-Chloracetyl-derivat. Zur Umlagerung des 2-Isomeren ließ man es $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß sieden. Bei der dann folgenden Destillation gingen $^2/_3$ der eingewogenen Menge unter 12 mm bei 170° über, der Rest fing an sich zu zersetzen. Das Destillat erstarrte sofort und wurde in der beim 1-Acetyl-derivat angegebenen Weise aufgearbeitet. 85 Proc. erwiesen sich als 1-Isomeres, 15 Proc. waren als unverändertes 2-Derivat übergegangen. Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 93—94°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, mäßig in Methyl- und Äthyl-alkohol sowie Eisessig, schwer in Benzin.

0,1058 g Subst.: 12,8 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{10}H_9ON_2Cl$ Ber. N 13,4 Gef. N 13,5.

2-Carbonsäure-methylester. Man kochte die Base mit der 3fach molekularen Menge Chlorameisensäure-methylester bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, destillierte den überschüssigen Ester ab und krystallisierte den Rückstand aus Benzin (Siedep. 80—90°) um. Lange Nadeln vom Schmelzp. 79—80°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. In ätherischer Lösung wird der Körper auch bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff nicht verseift. Mehrstündiges Erhitzen auf 100° hält er aus.

Der gleiche Körper entstand, als man äquimolekulare Mengen 7-Methylindazol-silber und Chlorameisensäure-methylester längere Zeit bei — 10° auf der Maschine schüttelte.

0,1089 g Subst.: 14,0 ccm N 16°, 755 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 14,7 Gef. N 14,8.

1-Carbonsäure-methylester. Das 2-Derivat ging schon bei der einfachen Destillation im Vakuum in das 1-Isomere über. Man ließ jedoch auch in diesem Fall die Substanz zuvor $^1/_4$ Stunde unter vermindertem Druck sieden, um sicher zu sein, daß die Umlagerung vollständig war, denn eine Trennung eines etwa entstandenen Gemenges mit Hilfe von Chlorwasserstoff war wegen der Beständigkeit der 2-Verbindung nicht

Digitized by Google

möglich. Zur völligen Reinigung krystallisierte man das Produkt mehrfach aus Petroläther (Siedep. 30—40°) um. Derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 59,5—60,5°; Siedep.$_{18}$ 166°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1183 g Subst.: 15,4 ccm (17°, 755 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 14,7 Gef. N 14,9.

VI. Derivate des 5,7-Dichlor-indazols.

Zur Gewinnung dieses Indazols ging man vom *Acetylderivat* des *3,5-Dichlor-2-amino-toluols* aus, das man nach den Angaben von Claus und Stapelberg[1]) darstellte. Der Chlorgehalt des Rohproduktes zeigte, daß es etwas Monochlorderivat enthielt. Da sich diese Verunreinigung durch Umkrystallisieren nicht beseitigen ließ, verseifte man die Acetylverbindung und trieb aus dem Gemisch der freien Basen mit Wasserdampf das bedeutend leichter flüchtige einfach gechlorte Amin ab. Das im Kolben zurückgebliebene Dichlorderivat wurde wiederum acetyliert. Das so gewonnene Präparat war völlig rein und schmolz bei 188°, statt 186°.

Die Nitrosierung erfolgte in der üblichen Weise. Das in fast quantitativer Ausbeute gewonnene *Nitrosoderivat* schmolz roh bei 36—37°. Zur Überführung in das Indazol wurde es 2 Stunden in trocknem Benzol gekocht. Dem beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene Produkt entzog man das Indazol durch heiße 2n-Natronlauge, filtrierte die Lösung, fällte die Substanz durch verdünnte Salzsäure aus und krystallisierte sie aus Benzol um.

Das *5,7-Dichlor-indazol* bildet feine Nädelchen, schmilzt bei 200° und ist leicht löslich in Methylalkohol und Äther, mäßig in Alkohol und schwer in Benzol.

0,1122 g Subst.: 15,1 ccm N (17°, 744 mm).

$C_7H_4N_2Cl_2$ Ber. N 15,0 Gef. N 15,2.

2-Carbonsäure-äthylester. Wurde wie das entsprechende Dibromderivat dargestellt. Kurze Nädelchen aus Schwerbenzin. Schmelzpunkt 100,5—101°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Benzin.

0,1176 g Subst.: 11,5 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2Cl_2$ Ber. N 10,8 Gef. N 11,0.

Durch Chlorwasserstoff wird der Körper in ätherischer Lösung nicht verseift; auch hielt er 10 Minuten langes Erhitzen auf 180° aus. Unter 12 mm Druck ging er bei 196—202° unzersetzt über. Als man ihn vor der Destillation 10 Minuten unter Rückfluß sieden ließ, fand sich im Destillat eine geringe Menge Dichlorindazol, der weitaus größte Teil des Esters war aber wiederum unverändert übergegangen.

---

[1]) A. 274, 291 (1893).

Digitized by Google

2-Acetyl-derivat. Man kochte das Indazol kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und krystallisierte das Reaktionsprodukt aus Schwerbenzin um. Lange Nadeln vom Schmelzp. 146—147°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Benzin.

0,1240 g Subst.: 13,8 ccm N (19°, 744 mm).

$C_9H_6ON_2Cl_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,5.

Der Körper wird von Chlorwasserstoff erst nach einiger Zeit — $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minute — verseift. Gegen Erhitzen bis auf 220° ist er beständig und destilliert unter 12 mm Druck bei 180—184° ohne Zersetzung.

Spektrochemisches

Nr.	Substanz	Proc.-gehalt	Formel	Mol.-Gew.	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
2	2-Äthyl-5,7-dibrom-indazol	100	$C_9H_8N^{II}N-N=CBr_2\urcorner_3$	303,92	23,6	1,6774	1,62075	1,6288
3	2-Acetyl-5,7-dibrom-indazol	8,062	$C_9H_6O''^{N}-N=C\,C-N-CO\,Br_2\urcorner_3$	317,90	21,9	1,1306	1,61868	1,6273
	Chinolin	100			21,9	1,0909	1,61753	1,6260
		12,781			27,0	1,1502	1,61721	1,6260
	Chinolin	100			27,0	1,0867	1,61533	1,6238
4	Indazol-1-carbonsäure-äthylester	100	$C_{10}H_{10}O''O<^{N}-N=C\,C-N-CO\urcorner_3$	190,10	19,6	1,1982	1,55800	1,5645
5	Indazol-1-carbonsäure-amylester	100	$C_{13}H_{16}O''O<^{N}-N=C\,C-N-CO\urcorner_3$	232,15	19,9	1,1069	1,53391	1,5397
6	5,7-Dibrom-indazol-2-carbonsäure-äthylester	13,788	$C_{10}H_8O''O<^{N}-N=C\,C-N-CO\,Br_2\urcorner_3$	347,92	20,9	1,1578	1,61896	1,6274
	Chinolin	100			20,9	1,0930	1,61815	1,6267
7	5,7-Dibrom-indazol-2-carbonsäure-amylester	100	$C_{13}H_{14}O''O<^{N}-N=C\,C-N-CO\,Br_2\urcorner_3$	389,97	65,0	*1,5608*	*1,57774*	*1,5838*
		100			78,8	*1,5450*	*1,57199*	*1,5797*
8	7-Methyl-indazol-2-carbonsäure-methylester	100	$C_{10}H_{10}O''O<^{N}-N=C\,C-N-CO\urcorner_3$	190,10	99,7	*1,1465*	*1,55241*	*1,5601*
9	7-Methyl-indazol-1-carbonsäure-methylester	100	$C_{10}H_{10}O''O<^{N}-N=C\,C-N-CO\urcorner_3$	190,10	99,6	*1,1489*	*1,54244*	*1,5487*

Digitized by Google

2-Chloracetylderivat. Wurde wie das Bromderivat gewonnen. Feine, lange Nadeln aus Schwerbenzin. Schmelzp. 156—157°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1212 g Subst.: 11,5 ccm N (19°, 744 mm).

$C_9H_5ON_2Cl_3$ Ber. N 10,6 Gef. N 10,6.

Gegen Chlorwasserstoff verhält sich die Verbindung ähnlich wie das Acetylderivat. Längeres Erhitzen auf 180° hält sie aus; als aber der Körper 30 Minuten im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt wurde, verkohlte er gänzlich.

Beobachtungsmaterial.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		E M_α	E M_D	E ($M_\beta - M_\alpha$)	E ($M_\gamma - M_\alpha$)	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber	Gef.					
,64875	—	58,76	63,71	59,20	64,33	1,50	2,28	2,44	—	+4,95	+5,13	+0,78	—	2
,64987	—	58,89	59,45	59,36	60,34	1,52	2,60	2,51	—	+0,56	+0,98	+1,08	—	3
,64847	—													
,64853	—		59,83		60,75		2,77		—	+0,94	+1,39	+1,25	—	
,64616	—													
,57990	1,59436	49,95	51,15	50,33	51,65	1,25	1,64	2,06	2,71	+1,20	+1,32	+0,39	+0,65	4
,55270	1,56500	63,74	65,19	64,19	65,77	1,46	1,89	2,40	3,12	+1,45	+1,58	+0,43	+0,72	5
,64995	—	65,13	67,08	65,62	67,71	1,60	2,57	2,64	—	+1,95	+2,09	+0,97	—	6
,64917	—													
,60423	—	78,93	*82,89*	79,47	*83,60*	1,82	*3,07*	2,99	—	*+3,96*	*+4,13*	*+1,25*	—	7
,59876	—		*83,05*		*83,97*		*3,16*		—	*+4,13*	*+4,50*	*+1,34*	—	
,58025	—	49,95	*53,01*	50,33	*53,62*	1,25	*2,19*	2,06	—	*+3,06*	*+3,29*	*+0,94*	—	8
,56486	—	49,95	*52,11*	50,33	*52,61*	1,25	*1,78*	2,06	—	*+2,16*	*+2,28*	*+0,53*	—	9

Digitized by Google

Über die Druckhydrierung des Cinchonins und das Bz-Tetrahydrochinolin;

von *Julius v. Braun* und *Georg Lemke* †.

(V. Abhandlung über Bz-Tetrahydrochinoline und ihre Derivate.[1])

(Aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

[Eingelaufen am 7. Januar 1930.]

In den vier ersten Abhandlungen über Bz-Tetrahydrochinoline[2]) ist gezeigt worden, daß Chinolinbasen bei der Wasserstoffzufuhr in Gegenwart von Ni, unter höherem Druck und bei höherer Temperatur im allgemeinen zum Teil im Benzol-, zum Teil im Pyridinkern hydriert werden und daß der Umfang der Bz- bzw. Py-Tetrahydrierung in charakteristischer Weise von der Belastung des Moleküls durch Substituenten abhängt. Während beim Chinolin selber der Wasserstoff so gut wie restlos in den Pyridinkern hineinwandert, wird bei Py-Alkylchinolinen ein Teil des H nach dem Benzolkern dirigiert und zwar beträgt dieser Teil 4 Proc. beim Chinaldin, 35 Proc. beim 2-Propylchinolin, je 33 Proc. beim 3- und 4-Methylchinolin, 50 Proc. beim 3-Amylchinolin und 98 Proc. beim 2,3,4-Trimethylchinolin; er wächst also um so mehr, je mehr die Größe und Zahl der Alkylreste in der Pyridinhälfte zunehmen. Umgekehrt wird durch Einführung von Alkylresten in den Benzolkern der Py-Hydrierung Vorschub geleistet, so daß im 2,6-Dimethylchinolin die Bz-Hydrierung nur noch 1,5 Proc. beträgt.

---

[1]) Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind von mir und G. Lemke teils gemeinsam, teils von letzterem ganz selbständig (vgl. besonders Abschnitt 3 des Versuchsteils) ausgeführt worden. Nach dem leider allzu frühen Tode des talentvollen und für die Zukunft viel versprechenden jungen Forschers haben sich an der Arbeit noch einige weitere jüngere Chemiker beteiligt (vgl. den Versuchsteil). v. Braun.

[2]) B. **55**, 3779 (1922); **56**, 1338, 1847 (1923); **57**, 382 (1924).

Digitized by Google

Es war nach diesen Ergebnissen zu erwarten, daß die Nickeldruckhydrierung von Alkaloiden der Chininreihe in einem gewissen Umfang wohl auch zu Derivaten mit tetrahydriertem Benzolkern der Chinolinhälfte führen müsse, und zur Prüfung dieser Frage wählten wir als erstes Beispiel das Cinchonin (I). Drei Gesichtspunkte waren es, die für uns dabei im Vordergrund des Interesses standen: einmal die Frage, wie weit wohl ein sauerstoff- und stickstoffhaltiger Substituent in 4-Stellung des Chinolins, wie er im Cinchonin vorliegt, im Vergleich zu den bisher untersuchten Kohlenwasserstoffresten die Bz-Hydrierung beeinflussen würde; zweitens, falls es gelingen würde, das Produkt der Bz-Hydrierung (IV) rein zu fassen, die Frage, wie sich dieses pharmakologisch im Vergleich zum Cinchonin verhalten wird und endlich die Frage, ob das Bz-hydrierte Produkt erlauben wird, sein Molekül ähnlich abzubauen, wie man es für das Cinchonin kennt: denn ein solcher Abbau, der zur *Bz-Tetrahydrocinchoninsäure* (VII) führen mußte, hätte aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Gewinnung des durch Decarboxylierung der Säure zu erwartenden *Bz-Tetrahydrochinolins* (VIII), des Stammkörpers der ganzen Bz-Tetrahydrochinolinreihe verwirklicht.

In bezug auf diesen Stammkörper sei bemerkt, daß eine Reihe von Versuchen, die im hiesigen Institut parallel zu den Cinchoninversuchen zum Zwecke der Gewinnung einer Bz-Tetrahydrochinolincarbonsäure angestellt worden sind, sich als nicht zum Ziele führend erwiesen haben: der oxydative Abbau von Py-Alkyl-Bz-tetrahydrochinolinen ließ sich an keinem Beispiel so durchführen, daß unter Intaktlassen des hydroaromatischen Ringes lediglich die Alkylseitenkette der Pyridinhälfte in CO_2H verwandelt wurde — es wurde vielmehr der hydrierte Kohlenstoffring stets mit angegriffen —, und es zeigte sich zweitens, daß die Einführung der O-haltigen CO_2R-Gruppe in den Pyridinring genau entgegengesetzt der Einführung eines Kohlenwasserstoffrestes in bezug auf das Verhalten bei der Hydrierung wirkt: der Methylester der 2,3-Dimethylcinchoninsäure (XII) beispielsweise wird bloß zu 24 Proc. benzhydriert (2,3,4-Trimethylchinolin zu 98 Proc., 2,3-Dimethylchinolin zu 44 Proc.) und die Folge davon ist, daß der Ester der Cinchoninsäure lediglich in der Pyridinhälfte Wasserstoff aufnimmt.

Von den soeben geschilderten drei Gesichtspunkten aus wurde also die Frage der Wasserstoffzufuhr zum Cinchonin

Digitized by Google

experimentell in Angriff genommen, einer Reaktion, die schon oftmals mit verschiedenen Methoden geprüft worden ist und die in neuerer Zeit von drei Seiten insbesondere wohlcharakterisierte Produkte geliefert hat:

1. Die von Freund und Bredenberg[1]) in Anschluß an Tafels Versuche auf elektrolytischem Wege durchgeführte Reduktion des Cinchonins führte unter Eliminierung von OH und Eintritt von 2 H in den Pyridinkern zur Bildung zweier vermutlich in bezug auf das C-Atom 4 stereoisomerer Dihydrodesoxycinchonine, von denen eines mit Natrium und Amylalkohol in ein im Pyridinring tetrahydriertes Produkt und durch weitere Zufuhr von 2 H mit $Pd + H_2$ zur Vinylgruppe in ein öliges Dihydro-Py-tetrahydrodesoxycinchonin[2]) verwandelt wurde. Leider ist dieses Produkt (vermutlich Ia oder Ib) optisch nicht charakterisiert worden.

2. Die katalytische Hydrierung von Cinchonin, die unter gelinden Bedingungen nur der Vinylgruppe 2 H zuführt, lieferte Skita und Brunner[3]) unter energischeren Bedingungen mit $Pt + H_2$ neben einem nicht näher untersuchten amorphen Produkt ein bei 241° schmelzendes Hexahydrocinchonin, in welchem zwei der neu eingetretenen H-Atome in der Vinylgruppe gebunden sind, während die Frage des Sitzes der vier anderen nicht direkt diskutiert wird: aus der ganzen Art der Darstellung ergibt sich aber, daß es der Pyridinring ist, der von den Autoren als der hydrierte Anteil des Moleküls betrachtet wird.

3. Zu derselben Auffassung bezüglich der Skita-Brunnerschen Verbindung gelangten auch Heidelberger und Jacobs[4]), welche selber die Cinchoninreduktion mit Na $+ C_5H_{11}OH$ in Angriff nahmen. Ausgehend vom Dihydrocinchonin erhielten sie erstens zwei krystallisierte Py-Hexahydrodesoxycinchonine (Ia u. Ib), die augenscheinlich

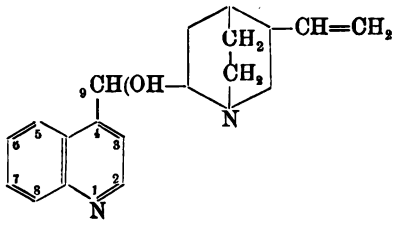
[1]) A. **407**, 43 (1918).

[2]) Der Kürze halber sollen im folgenden die Verbindungen mit reduzierter Vinylgruppe und tetrahydriertem Pyridin- bzw. Benzolkern als Py-Hexahydro- bzw. Bz-Hexahydroverbindungen bezeichnet werden.

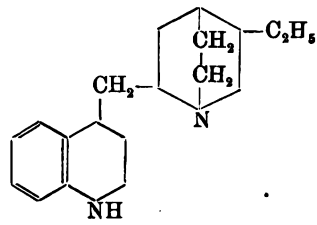
[3]) B. **49**, 1597 (1916). [4]) Am. **44**, 1079 (1922).

Digitized by Google

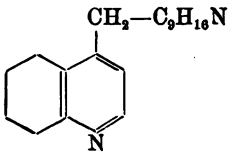
in bezug auf C_4 raumisomer sind[1]) und zweitens ein — nur wenig genau von ihnen charakterisiertes — sekundär-tertiäres Py-Hexahydrocinchonin, das sie als raumisomer (in bezug auf C_4) mit der Skita-Brunnerschen Base betrachten.



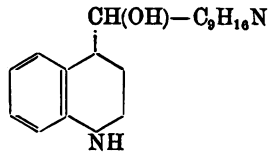
I



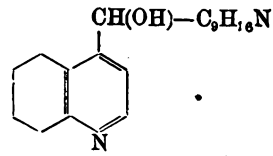
Ia + Ib



II



IIIa + IIIb



IV + IV′

Zu einem ganz anderen Ergebnis kamen wir bei Versuchen, die wir mit Ni bei etwa 200° und einem H-Druck von rund 25 Atmosphären ausführten. Wir erhielten einen in Äther leichter löslichen (A) und einen schwerer löslichen Teil (B), die beide Gemische darstellten: A von sekundär-tertiären, B von ditertiären Basen. A ließ sich durch recht mühsame fraktionierte Krystallisation der Salze und der N-Nitrosoverbindungen in ein Hexahydrodesoxycinchonin zerlegen, das ein Gemisch der Heidelberger-Jacobsschen Verbindungen Ia und Ib darstellte und in zwei Py-hexahydrocinchonine IIIa und IIIb, deren Gemisch Heidelberger und Jacobs in den Händen gehabt hatten; *beide* waren von dem Skita-Brunnerschen Produkt verschieden. Dieses fand sich aber im Teil B neben unverändertem Cinchonin vor, von dem es dank seiner langsamer verlaufenden Aufspaltung zum entsprechenden Toxin (V)

[1]) Die Freund-Bredenbergsche Verbindung stellt vielleicht das eine oder andere in etwas verunreinigter Form dar.

Digitized by Google

abgetrennt werden konnte; wir konnten für die Base die Formel IV sicherstellen. Sie läßt, im Gegensatz zu Ia und Ib bzw. IIIa und IIIb keine Raumisomeren, *die sich vom Cinchonin ableiten*, zu.

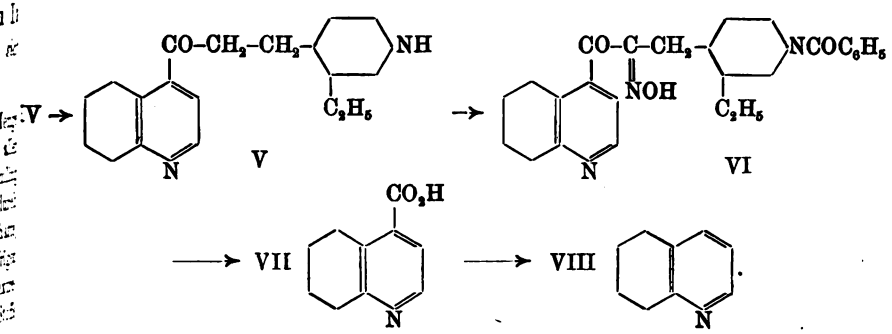
Nichtsdestoweniger konnten wir in A in ganz geringer Menge ein mit IV isomeres, ditertiäres Amin fassen: es handelt sich aller Wahrscheinlichkeit nach (vgl. den Versuchsteil) um einen Abkömmling des Cinchonidins, das sich aus Cinchonin in kleinem Betrage durch Isomerisierung an C_9 unter den Reaktionsbedingungen gebildet hatte. — Bis auf das Bz-Hexahydrodesoxycinchonin II, das wir trotz eifrigen Suchens nicht haben fassen können, zeigt sich also, daß unter extremeren Bedingungen der Hydrierung aus dem Cinchonin alle Stoffe gebildet werden, die durch Reduktion der Vinylgruppe, Tetrahydrierung des Benzol- oder Pyridinkerns und eventuell Eliminierung des Hydroxyls entstehen.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, so überwiegt die Py-Hydrierung bei weitem über die Bz-Hydrierung, eine Feststellung, durch die die erste der drei oben aufgeworfenen Fragen eine Beantwortung fand. Sehr überraschend fiel die Antwort auf die zweite Frage aus: aus mit IV von Herrn Geh.-Rat Pohl freundlicherweise ausgeführten Versuchen ergab sich, daß es, was seine Giftwirkung und Fieberbeeinflussung betrifft, wohl im Vergleich zum Cinchonin schwächer ist, sich ihm aber recht analog verhält. Da die Chinolinhälfte des Cinchonins hier Pyridincharakter angenommen hat, so ergibt sich, daß das Chinolin sich vielleicht, ohne das die wesentlichen pharmakologischen Merkmale verloren gehen werden, im Chinin und seinen Analogen durch Pyridingruppen wird ersetzen lassen; es dürfte nicht ohne Interesse sein, festzustellen, ob die Analogie mit dem Cinchonin auch beim Übergang der unteren bicyclischen Molekülhälfte in IV in einen einfachen monocyclischen Pyridinring einigermaßen erhalten bleibt. — Verhältnismäßig einfach fiel endlich die Beantwortung der letzten der drei oben aufgezählten Fragen aus: es zeigte sich, daß dieselben Reaktionen, die im Gebiete des Cinchonins nach Kaufmann, Rothlin und Brunnschweiler[1]) den Abbau zur Cinchoninsäure ermöglichen, auf das Bz-Hexahydrocinchonin angewendet werden können

[1]) B. 49, 2299 (1916).

Digitized by Google

und im Sinne der Formeln V bis VII zur *Bz-Tetrahydrocinchoninsäure* führen.



Ihre Decarboxylierung endlich lieferte eine tertiäre, mit Py-Tetrahydrochinolin isomere Base, die das Bz-Tetrahydrochinolin (VIII) darstellte und als solches sich zu Chinolin leicht dehydrieren ließ.

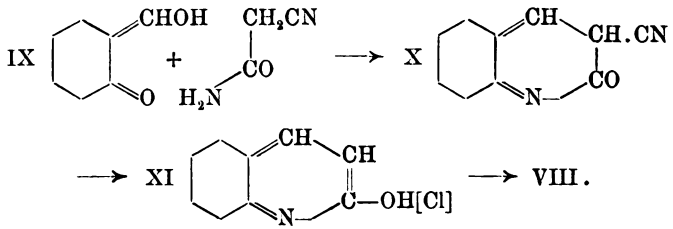
Ihr Vergleich mit einem aus einfacherem Ausgangsmaterial dargestellten Präparat war zunächst aus Gründen, die wir oben erörtert haben, nicht möglich. Kurz nach Beendigung unserer Versuche erschien im Journal Pharm. Society Japan[1]) eine Mitteilung von Yamaguchi, in welcher der Verfasser — ohne die Versuchsbedingungen näher anzugeben — mitteilt, daß es ihm gelungen sei, allgemein aus Chinolinen mit JH + P die Bz-Tetrahydroverbindungen zu erhalten und unter anderem aus dem Chinolin selber die Verbindung VIII (jedoch mit höherer Dichte, als wir sie fanden) zu gewinnen. Bei der Nachprüfung der Versuche stellten wir fest, daß eine Bz-Hydrierung des Chinolins mit JH + P wohl stattfindet, sie ist aber begleitet von einer umfangreicheren Py-Hydrierung und einer Bildung von Dekahydrochinolin, und es war uns auf diesem Wege nicht möglich, die Bz-Tetrahydroverbindung rein zu fassen. Wir haben daraufhin, um zu einem einwandfreien Vergleichspräparat mit dem Cinchoninabbauprodukt zu kommen, einige Aufbaumöglichkeiten für VIII in orientierenden Versuchen ausprobiert und fanden schließlich

[1]) Vgl. Centralbl. 1926, II, 2722.

Digitized by Google

einen leicht gangbaren synthetischen Weg, der ganz allgemein in die Bz-Tetrahydrochinolinreihe hineinführt und auf Versuchen von Sen-Gupta[1]) beruht.

Sen-Gupta fand vor 15 Jahren, daß Oxymethylencyclohexanon (IX) und Cyanacetamid sich zum Nitril X umsetzen, das nach der Verseifung und Decarboxylierung das Oxyderivat XI liefert; den Ersatz von OH durch Chlor konnte er nur mit minimaler Ausbeute durchführen.



Wie wir feststellen konnten, läßt er sich unter den richtigen Bedingungen äußerst glatt bewerkstelligen, und ebenso glatt führt die Reduktion der Chlorbase zu einem chlorfreien Amin, das sich mit VIII völlig identisch erwies. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß die Übertragung dieser Methode auf die lange Reihe der alkylierten Cyclohexanone eine große Anzahl von im Kohlenstoffring substituierten Bz-Tetrahydrochinolinen zugänglich machen wird.

Die Verbindungen dieser Reihe haben in allerletzter Zeit dadurch ein besonderes Interesse gewonnen, daß sie zufolge einer Mitteilung von Prof. Bailey von der Texas-Universität an den einen von uns im kalifornischen Erdöl sicher enthalten zu sein scheinen. In den basischen Bestandteilen des Urteers, in denen wir sie früher vermuteten, haben wir sie noch nicht mit voller Sicherheit nachweisen können, doch sollen diese Versuche fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Das experimentelle Material ist im folgenden in fünf Abschnitte eingeteilt: 1. Hydrierung des Cinchonins.

2. Abbau des Bz-Hexahydrocinchonins zu Bz-Tetrahydrochinolin.
3. Synthese des Bz-Tetrahydrochinolins aus Cyclohexanon.
4. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Chinolin.

[1]) Soc. 107, 1347 (1915).

Digitized by Google

5. Katalytische Hydrierung von carboxylhaltigen Chinolinbasen. Abschnitt 4 ist von Herrn Dr. Manz, Abschnitt 5 von Herrn Dr. Gmelin und Herrn Dr. Petzold bearbeitet worden.

1. Hydrierung des Cinchonins.

300 g Cinchonin und 600 g Dekalin wurden in einen Rührautoklaven zu 30 g vorreduziertem Nickelkatalysator eingesaugt, der Wasserstoff auf 25 Atm. Druck gebracht und die Temperatur langsam gesteigert. Zwischen 160 und 170° erfolgte die H-Absorption mit einer genügenden Geschwindigkeit, so daß von einer weiteren Temperatursteigerung, die die Gefahr einer restlosen Eliminierung der OH-Gruppe in sich schloß, abgesehen werden konnte. Nachdem 6 Atome Wasserstoff aufgenommen waren (nach 4 Stunden), stellte der Autoklaveninhalt beim Erkalten eine breiige Masse dar, in der glänzende, vom Nickel schwarz gefärbte Krystalle zu erkennen waren. Durch mehrstündiges Digerieren mit 1 Liter Äther wurde das Reaktionsprodukt in einen ätherlöslichen und ätherunlöslichen bzw. schwer löslichen Teil getrennt.

Ätherlöslicher Teil (Ia, Ib, IIIa und IIIb).

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Dekalin mit Wasserdampf entfernt, das zurückbleibende, zähe, gelbe Öl mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, wieder möglichst vollständig vom Äther befreit, der Rückstand (etwas über 200 g) in 2,5 Liter Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Kongoreaktion versetzt und bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich nach 48 Stunden in einer Menge von 73 g ein gut krystallisiertes Chlorhydrat (α) abschied. Durch Einengen der Mutterlauge i. V. auf das halbe Volum und 8-tägiges Stehenlassen konnte eine zweite Krystallisation (β_1) von 35 g, durch weiteres Einengen des Filtrats auf 600 ccm eine Krystallabscheidung (β_2) von fast 40 g, durch nochmaliges Einengen auf 300 ccm und 8 Wochen langes Stehen eine letzte Krystallisation (β_3) von 25 g erzielt werden. Die letzte Mutterlauge gestattete nicht mehr, ein krystalli-

Digitized by Google

siertes Salz zu isolieren. Sie wurde vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Alkali versetzt, die abgeschiedene ölige Base (etwa 10 g) in viel Äther aufgenommen und der Äther langsam verdunstet. Dabei konnte ein kleiner Teil (γ) krystallisiert erhalten werden. Er erwies sich als ein ditertiäres Amin $C_{19}H_{28}N_2O$ (IV') und wird im Abschnitt über die ätherunlöslichen Produkte der Hydrierung im Anschluß an das Bz-Hexahydrocinchonin beschrieben. Im Gegensatz zu γ erwiesen sich die den Salzen α, β_1, β_2 und β_3 zugrunde liegenden Basen als sekundär-tertiärer Natur und zwar waren β_1, β_2 und β_3 untereinander identisch und stellten die eine Raumform des Py-Hexahydrocinchonins (IIIb) dar, während α sich als ein Gemisch der zweiten Raumform des Py-Hexahydrocinchonins (IIIa) und der zwei sauerstofffreien Py-Hexahydrodesoxycinchonine (Ia und Ib) entpuppte.

Wenn man nämlich α, das sich bei der Analyse als noch sauerstoffhaltig erweist, heiß in der doppelten Gewichtsmenge Wasser löst, so scheidet sich bei 0° ein schwerer löslicher, sauerstoffärmerer Teil ab. Dreimaliges Umlösen aus Wasser liefert ein O-freies Salz.

0,1159 g Subst.: 0,2699 g CO_2, 0,0878 g H_2O.

$C_{19}H_{30}N_2Cl_2$ Ber. C 63,85 H 8,47 Gef. C 63,55 H 8,47.

$[\alpha]_D^{17} = (+ 1^0 2' \times 100) : (1 \times 1{,}396) = + 73^0 47'$.

Die dem Salz entsprechende Base hinterbleibt, nachdem man sie mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und den Äther verdunstet hat, als ein Öl, das langsam von selber krystallisiert; schneller tut sie es beim Animpfen mit einer Spur der nach Heidelberger und Jacobs dargestellten α-Form des *Py-Hexahydrodesoxycinchonins* vom Schmelzp. 106° und der spez. Drehung 212—217°.

Der Schmelzpunkt liegt dann bei 99—100°, die Drehung in absolutem Alkohol beträgt:

$[\alpha]_D^{0,5} = (+ 2^0 22' \times 100) : (1 \times 1{,}15) = + 206^0 6'$.

0,1071 g Subst.: 0,3141 g CO_2, 0,0963 g H_2O.

$C_{19}H_{28}N_2$ Ber. C 80,22 H 9,92 Gef. C 80,01 H 10,06.

Die Eigenschaften sind die einer reinen sekundär-

Digitized by Google

tertiären Base, so daß es sich hier in der Tat im wesentlichen um die α-Verbindung von Heidelberger und Jacobs handeln dürfte, der wahrscheinlich in kleiner Menge die raumisomere β-Verbindung beigemengt ist.

Diese zeigt nach Heidelberger und Jacobs $[\alpha] = +18{,}15°$, schmilzt auch bei 106°, gibt aber mit der α-Base eine Depression von 15—20°.

Mit Eisenchlorid in schwach saurer Lösung zeigt unsere Base eine olivgrüne Färbung, sie kuppelt sofort mit Diazobenzolsulfosäure und wird beim 24-stündigen Stehen mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung restlos monoacetyliert. Die säurelösliche Acetylverbindung ist — wie das Acetylderivat der α-Base von Heidelberger und Jacobs — ölig, in Äther löslich und gibt mit alkoholischer Salzsäure ein gut krystallisiertes Monochlorhydrat von sehr ähnlichen Eigenschaften: Schmelzpunkt 233—235° (Heidelberger und Jacobs 235 bis 237°); $[\alpha]_D^{9°} = +35°$ (in Wasser) (Heidelberger und Jacobs + 37°).

0,0854 g Subst.: 0,2181 g CO_2, 9,0683 g H_2O.

$C_{21}H_{31}ON_2Cl$ Ber. C 69,48 H 8,61 Gef. C 69,67 H 8,95.

Eine restlose Abtrennung des Hexahydrodesoxycinchonins von dem in α enthaltenen sauerstoffhaltigen Amin läßt sich durch noch so häufiges Umkrystallisieren des Chlorhydrats nicht erreichen. Wohl aber kamen wir zum Ziel dank der Beobachtung, daß während die Desoxybase — entsprechend der Beobachtung von Heidelberger und Jacobs — ein in Äther und Holzgeist leicht lösliches öliges Nitrosoprodukt liefert, die Laugen vom Chlorhydrat der Desoxybase mit Nitrit und Salzsäure ein festes nitrosiertes Salz ergaben, das mit Alkali wieder eine feste, aus Holzgeist gut krystallisierende freie Nitrosobase lieferte. Durch Verarbeitung der ganzen aus α stammenden Laugen konnten wir ein einheitliches Nitrosoprodukt gewinnen, das bei 161° schmolz, die spez. Drehung $[\alpha]_D^{2°} = (+2°9' \times 100) : (1 \times 3{,}022) = +71°9'$ besaß und durch Analyse und Hydroxylbestimmung als NO-Derivat einer Verbindung $C_{19}H_{28}N_2O$ erkannt wurde:

0,1271 g Subst.: 0,3216 g CO_2, 0,0952 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N_3$ Ber. C 69,26 H 8,27 Gef. C 69,03 H 8,38.

0,0668 g Subst. (Lös. Mittel Xylol): 4,6 ccm CH_4 (21°, 755 mm).

Ber. OH 5,29 Gef. OH 4,85.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit Stannochlorid in Eisessig–Salzsäure, bis die zuerst auftretende zähe Abscheidung krystallin geworden war, Verdünnen mit Wasser und Alkalischmachen konnte die der Nitrosoverbindung zugrunde liegende Base als nicht krystallisierendes, ziemlich

Digitized by Google

leicht in Äther gehendes Öl gewonnen werden, das nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz $[\alpha]_D^{20} = (+5^0,5' \times 100):(1 \times 3{,}092) = +164^0\,18'$ zeigte und mit alkoholischer Salzsäure ein gut krystallisierendes *Chlorhydrat* ergab.

0,1474 g Subst.: 0,3281 g CO_2, 0,1104 g H_2O.

$C_{19}H_{30}ON_2Cl$ Ber. C 61,11 H 8,10 Gef. C 60,73 H 8,38.

$[\alpha]_D^{20} = (+2^0\,7' \times 100):(1 \times 4{,}228) = +50^0\,8'$.

Die Oxybase verhält sich gegen $FeCl_3$ und Diazobenzolsulfosäure wie die vorhin beschriebene Desoxybase, nimmt aber, wenn man sie in Benzollösung einige Stunden mit Essigsäureanhydrid erwärmt, *zwei* Acetylgruppen auf. Man schüttelt mit verdünnter HCl aus, macht alkalisch, äthert die ausfallende ölige Diacetylverbindung aus und stellt mit alkoholischer Salzsäure das gut krystallisierende Monochlorhydrat vom Schmelzp. 240° dar.

0,1511 g Subst.: 0,3652 g CO_2, 0,1074 g H_2O.

$C_{23}H_{33}O_3N_2Cl$ Ber. C 65,61 H 7,90 Gef. C 65,94 H 7,95.

$[\alpha]_D^{20} = (+23' \times 100):(1 \times 8{,}49) = +4^0\,29'$.

Die obenerwähnten Chlorhydrat-Fraktionen β_1, β_2 und β_3 schmelzen bei 265—268°, $[\alpha]_D^{20}$ beträgt + 62°.

0,1150 g Subst.: 0,2576 g CO_2, 0,0871 g H_2O.

$C_{19}H_{30}ON_2Cl_2$ Ber. C 61,11 H 8,10 Gef. C 61,11 H 8,48.

Die freie Oxybase ist fest, aber amorph.

0,1594 g Subst.: 0,4436 g CO_2, 0,1350 g H_2O.

$C_{19}H_{28}ON_2$ Ber. C 75,95 H 9,38 Gef. C 75,98 H 9,48.

$[\alpha]_D^{24} = (+16' \times 100):(1 \times 3{,}518) = +7^0\,36'$.

Gegen $FeCl_3$ und Diazobenzolsulfosäure verhält sie sich ganz wie die vorhin beschriebene Oxybase; die Acetylierung führt unter ganz gleichen Bedingungen zu einer öligen Diacetylverbindung, deren bei 270° schmelzendes, salzsaures Salz mit dem isomeren Chlorhydrat vom Schmelzp. 240° eine Depression auf 220° ergab.

$[\alpha]_D^{20} = (+1^0\,36' \times 100):1 \times 3{,}266) = +49^0$.

0,1305 g Subst.: 0,3142 g CO_2, 0,0920 g H_2O.

$C_{23}H_{33}O_3N_2Cl$ Ber. C 65,61 H 7,90 Gef. C 65,68 H 7,89.

Gut krystallisiert läßt sich endlich auch die *Nitrosoverbindung* fassen, deren Schmelzpunkt fast genau so wie der der Isomeren (159 bis 160°) liegt, mit ihr gemischt aber eine Erniedrigung auf 134 bis 140° ergibt. $[\alpha]_D^{20} = (+4^0\,49' \times 00):(1 \times 3{,}456) = +139^0\,30'$.

0,1754 g Subst.: 0,4448 g CO_2, 0,1337 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N_3$ Ber. C 69,26 H 8,27 Gef. C 69,19 H 8,38.

Digitized by Google

0,0599 g Subst.: 4,2 ccm CH_4 (20°, 751 mm).
Ber. OH 5,29 Gef. OH 4,92.

Heidelberger und Jacobs haben, wie bereits erwähnt, das neben den zwei Py-Hexahydrodesoxycinchoninen von ihnen isolierte, gleichfalls ölige Py-Hexahydrocinchonin nicht in Raumisomere getrennt und es lediglich durch ein Dibromhydrat von der spez. Drehung + 50° charakterisiert. Zum Vergleich stellten wir aus dem an zweiter Stelle von uns beschriebenen Isomeren das bromwasserstoffsaure Salz dar und fanden dafür $[\alpha]_D^{20} = (+ 29' \times 100):(1 \times 1{,}024) = + 47°$ (in Wasser), einen Wert, der dem Heidelberger-Jacobsschen nahekommt.

Ätherunlöslicher Teil.

Der vom Äther nicht aufgenommene Teil des Hydriergutes, der auch in Alkohol nicht allzu leicht löslich war, wurde dreimal mit je 500 g einer Mischung von 1 Teil Chloroform und 2 Teilen Alkohol ausgekocht, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand — eine von etwas Öl durchsetzte Krystallmasse — wurde in verdünnter HCl gelöst, von einer geringen Emulsion filtriert und mit konz. Ammoniak gefällt, wobei eine feste Abscheidung im Gesamtgewicht von 46 g erfolgte. Die Fällung zeigte einen zwischen 230 und 245° liegenden Schmelzpunkt und besaß eine Zusammensetzung, die zwischen der des Cinchonins und eines Hexahydrocinchonins lag. Versuche, eine Trennung durch die Chlor- oder Bromhydrate herbeizuführen, blieben ohne Erfolg. Dagegen führte, wie schon eingangs erwähnt, eine gemäßigte Einwirkung von Essigsäure zum Ziel. Kocht man das Produkt 48 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure in 8-proc. Lösung, fällt mit Ammoniak, saugt den Niederschlag ab und wäscht nach dem Trocknen gut mit Äther aus, so nimmt dieser fast nur das aus Cinchonin gebildete Cinchotoxin auf. Der Rückstand (24 g), der sich in Äther kaum, leichter in heißem Alkohol und heißem Benzol löst, läßt sich gut aus einem dieser Lösungsmittel umkrystallisieren, schmilzt scharf bei 240° und besitzt die genaue Zusammensetzung des *Hexahydrocinchonins.*

0,0949 g Subst.: 0,3219 g CO_2, 0,1150 g H_2O.
$C_{19}H_{28}ON_2$ Ber. C 75,95 H 9,40 Gef. C 75,76 H 9,59.
$[\alpha]_D^{20} = (+ 1° 56' \times 100):(1 \times 1{,}134) = + 170° 12'$ (in Alkohol).

Digitized by Google

Im Schmelzpunkt und Drehwert stimmt die Verbindung mit dem von Skita und Brunner (a. a. O.) beschriebenen Präparat überein. Fast vollständige Übereinstimmung zeigte auch der Schmelzpunkt des gut krystallisierten Chlorhydrats (302° gegen 308°).

0,1720 g Subst.: 0,1307 g AgCl.

$C_{19}H_{30}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 18,99 Gef. Cl 18,80.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 1° 48' \times 100) : (1 \times 1{,}364) = + 132°.$

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Hydroxylbestimmung vorgenommen:

0,0934 g Subst.: 7,8 ccm CH_4 (19,4°, 747 mm).

$C_{19}H_{27}(OH)N_2$ Ber. OH 5,66 Gef. H 5,93

und die Acetylierung durchgeführt. Sie führt (vgl. S. 186) zu einer öligen Monoacetylverbindung, deren Chlorhydrat bei 273° schmilzt.

0,1196 g Subst.: 0,2640 g CO_2, 0,0839 g H_2O.

$C_{21}H_{33}O_2N_2Cl_2$ Ber. C 60,56 H 7,94 Gef. C 60,22 H 7,85.

Die Hexahydroverbindung ist demnach ditertiär (IV), womit ihre Indifferenz gegen Diazozobenzolsulfosäure, kaltes Permanganat und Ferrichlorid übereinstimmt. Mit wenig verdünnter Nitritlösung zeigt ihr Chlorhydrat keine Reaktion. Mit stark überschüssigem Nitrit findet Abscheidung des gut krystallisierten, salpetrigsauren Salzes statt, das sich gut aus Chloroform–Äther umlösen läßt und mit Alkali die Base zurückbildet.

0,1058 g Subst.: 0,2541 g CO_2, 0,0819 g H_2O. — 0,1124 g Subst.: 12,0 ccm N (24°, 749 mm).

$C_{19}H_{29}O_3N_3$ Ber. C 65,69 H 8,41 N 12,10
Gef. „ 65,52 „ 8,60 „ 12,09.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie dieses Bz-Hexahydrocinchonin zeigt die in den letzten salzsauren Mutterlaugen des ätherlöslichen Teiles des Hydriergutes sich vorfindende, auf S. 184 erwähnte Base. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt sie in den Grenzen 190—195°.

0,1128 g Subst.: 0,3135 g CO_2, 0,0980 g H_2O.

$C_{19}H_{28}ON_2$ Ber. C 75,95 H 9,40 Gef. C 75,8 H 9,65.

Sie zeigt eine *Links*drehung und zwar ist in Alkohol $[\alpha]_D^{18} = (- 6' \times 100) : (0{,}5 \times 0{,}679) = - 29° 28')$. Wie bereits erwähnt, dürfte hier

Digitized by Google

das durch etwas Bz-Hexahydrocinchonin verunreinigte Bz-Hexahydrocinchonidin vorliegen. Das reine Bz-Hexahydrocinchonidin, das sicher in dem von Skita und Brunner analog dem Bz-Hexahydrocinchonin aus Cinchonidin dargestellten Amin $C_{19}H_{28}ON_2$ vorgelegen hat, schmilzt bei 206° und besitzt eine spezifische Linksdrehung von $-82°$.

2. Abbau des Bz-Hexahydrocinchonins zu Bz-Tetrahydrochinolin.

Die Toxinspaltung des Bz-Hexahydrocinchonins verläuft unter Atmosphärendruck sehr träge: selbst bei 100-stündigem Kochen kann man noch die Hälfte des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewinnen. Arbeitet man im Bombenrohr bei 130—140°, so kann man mit 8-proc. Essigsäure die Spaltung in 60 Stunden zu Ende führen. Die dunkle Flüssigkeit wird mit Tierkohle entfärbt uud läßt mit Alkali das Toxin (V) als fast farbloses, in Äther lösliches Öl in fast der berechneten Menge ausfallen. Es kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure, gibt in schwach saurer Lösung eine ölige Nitrosoverbindung und liefert, nachdem es von Äther befreit und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, gut stimmende Analysenzahlen. Zur Krystallisation ließ es sich nicht bringen.

0,0853 g Subst.: 0,2374 g CO_2, 0,0729 g H_2O.

$C_{10}H_{28}ON_2$ Ber. C 75,95 H 9,40 Gef. C 75,93 H 9,56.

Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali verwandelt sich das Toxin in die dickölige, in Äther schwer, in Chloroform leicht lösliche N-Benzoylverbindung, die sich leicht isonitrosieren läßt. Zu diesem Zweck löst man 30 g des mit Chloroform aufgenommenen, mit K_2CO_3 getrockneten und von $CHCl_3$ befreiten Öls auf dem Wasserbade in 45 ccm Alkohol, kühlt ab, und setzt erst eine Lösung von 3,5 g Na in absolutem Alkohol, dann (bei 0°) 10 g Amylnitrit zu. Nach 36 Stunden wird der Alkohol im Vakuum abgesaugt, der Rückstand in Wasser gelöst, die alkalische Lösung ausgeäthert und durch Einleiten von CO_2 die Isonitrosoverbindung (VI) gefällt: sie scheidet sich in Form von Flocken ab (Ausbeute 21 g), die um 70° (nicht ganz scharf) schmelzen, sich nicht umkrystalli-

Digitized by Google

sieren lassen und für die weitere Verarbeitung rein genug sind. — Die Verbindung wurde — ganz analog der Spaltung des Isonitrosobenzoylcinchotoxins — in 200 g 5-proc. Kalilauge gelöst, die Lösung auf 50° erwärmt und 9,7 g fein gepulvertes p-Toluolsulfochlorid zugefügt, wobei eine geringe Temperatursteigerung eintrat. Nach 15 Minuten langem Verweilen bei 60° trat die Abscheidung des öligen Benzoylcincholiponnitrils ein, das abgetrennt und dessen Rest der wäßrigen Schicht durch Ausschütteln mit viel Äther entzogen wurde. Die genau neutralisierte, wäßrige Lösung wurde mit 8 g fein gepulvertem Kupfersulfat versetzt, aufgekocht, mit einigen Tropfen 1-proc. Salzsäure versetzt und weiter $^3/_4$ Stunden gekocht, wobei sich das kornblumenblaue Cu-Salz der Bz-Tetrahydrocinchoninsäure (VII) in einer Menge von 4,5 g abschied. Durch Konzentrieren des Filtrats konnten weitere 2,5 g gewonnen werden. Die Gesamtmenge wurde in Wasser aufgeschlämmt, siedend heiß mit H_2S behandelt, und das Filtrat von Schwefelkupfer zur Trockne gebracht, wobei die Säure selbst in fast farbloser, gut krystallisierter Form (5,7 g) zurückblieb. Sie ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser unter geringer Gasentwicklung bei 242°.

0,1072 g Subst.: 0,2654 g CO_2, 0,0621 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_2N$ Ber. C 67,77 H 6,26 Gef. C 67,54 H 6,34.

Beim langsamen Destillieren unter Atmosphärendruck verflüchtigt sich nur ein ganz kleiner Teil der Säure ohne Zersetzung. Das Allermeiste spaltet CO_2 ab und liefert das Bz-Tetrahydrochinolin (VIII) als eine Base, die nach dem Aufnehmen mit Salzsäure und Freimachen mit Alkali so gut wie ohne Vor- und Nachlauf bei 222° siedet.

0,1402 g Subst.: 0,4159 g CO_2, 0,1044 g H_2O.

$C_9H_{11}N$ Ber. C 81,14 H 8,33 Gef. C 80,93 H 8,34.

Der Geruch ähnelt dem des Collidins; die Dichte (d_4^{22}) beträgt 1,0250, mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung tritt keine Umsetzung, mit Ferrichlorid keine Farbreaktion auf.

Digitized by Google

Das *Pikrat* scheidet sich im Äther fest aus, ist in Alkohol viel leichter löslich als das Chinolinpikrat und schmilzt bei 157°. Das *Platindoppelsalz* bildet dunkelgelbe Krystalle vom Zersetzungsp. 210°.

Destilliert man die Base über Zinkstaub in einer H-Atmosphäre, so erhält man reines Chinolin vom Siedepunkt 238°. Es wurde durch das Pikrat vom Schmelzpunkt 202° und das Jodmethylat vom Schmelzp. 71° identifiziert.

3. Synthese des Bz-Tetrahydrochinolins aus Cyclohexanon.

Die Kondensation von Oxymethylen-cyclohexanon (IX) mit Cyanacetamid nach Sen-Guptas (a. a. O.) Angaben ergab uns das Nitril X mit 66 Proc. Ausbeute; die Verseifung zur Säure und deren Decarboxylierung zur Oxybase XI ließ sich weiterhin mit einer Ausbeute von rund 70 Proc. durchführen.

Vermischt man XI im Bombenrohr mit der gleichen Gewichtsmenge $POCl_3$ und der 4 fachen Menge PCl_5, läßt die Reaktion zuerst unter Kühlung ablaufen, schmilzt dann zu und erhitzt 4 Stunden auf 120—130°, so liefert der wenig dunkle Rohrinhalt nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Alkalischmachen bei der Behandlung mit Wasserdampf mit fast 80 Proc. Ausbeute ein farbloses Öl, das bei 270° bis 272° siedet und reines Chlor-Bz-tetrahydrochinolin darstellt.

0,2481 g Subst.: 0,5895 g CO_2, 0,1356 g H_2O.

$C_9H_{10}NCl$ Ber. C 64,47 H 6,01 Gef. C 64,85 H 6,12.

Die Dichte (d_4^{19}) beträgt 1,187. Das *Pikrat* ist fest und krystallisiert aus Alkohol in derben gelben Krystallen vom Schmelzp. 129—130°.

Kocht man die Base 6 Stunden mit etwa der 4 fachen Menge Zinkstaub und der 20 fachen Menge konz. HCl, so wird das Chlor restlos eliminiert. Man macht alkalisch und treibt Wasserdampf durch, wobei sich reines *Bz-Tetrahydrochinolin* (VIII) (Ausbeute über 80 Proc.) verflüchtigt.

Digitized by Google

0,1244 g Subst.: 0,3717 g CO_2, 0,0936 g H_2O.

$C_9H_{11}N$ Ber. C 81,14 H 8,33 Gef. C 81,52 H 8,42.

d_4^{20} = 1,0251, Pikrat: Schmelzp. 157°.

Das chlorfreie Amin kann auch durch mehrstündiges Erwärmen der Chlorbase mit JH + P im Rohr auf 180° erhalten werden, doch ist die Zinkstaub-Reduktion bequemer.

4. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Chinolin.

In Ermangelung der näheren Angaben von Yamaguchi (a. a. O.) über die von ihm bei der JH-Reduktion des Chinolins angewandten Bedingungen haben wir die Verhältnisse etwas variiert und stellten fest, daß Chinolin bei mehrstündigem Erwärmen mit der 5 fachen Gewichtsmenge JH (d = 1,9) und einem halben Gewichtsteil roten Phosphors auf 150° ganz unverändert bleibt; geht man mit der Temperatur auf 175° herauf, so ist auch eine merkliche Reduktion nicht wahrzunehmen; sie tritt erst bei 200—210° auf, läßt da aber auch mehr als 50 Proc. der Base intakt, während der Rest nach mehreren Richtungen Wasserstoff aufnimmt. Die aus dem Rohr isolierte Base läßt sich durch mehrmalige fraktionierte Destillation in eine Fraktion 104—115° (12 mm) und eine gleich große 115—120° (12 mm) zerlegen. Die letztere stellt so gut wie reines, durch etwas Py-Tetrahydroverbindung verunreinigtes Chinolin dar. Die erstere ist H-reicher und liefert nach der Benzoylierung in Gegenwart von Alkali, Aufnehmen der Reaktionsmasse in Äther und Ausschütteln mit verdünnter HCl: a) ein in Äther lösliches Gemisch von Benzoylverbindungen[1]) und b) ein säurelösliches Gemisch von tertiären Basen.

a) Destilliert unter 10 mm bei 205—210° als gelbes, bei 0° teilweise krystallisierendes Öl und wird mit konz. HCl zu einer Base verseift, der man mit $^n/_1$-Essigsäure reines Dekahydrochinolin (Schmelzpunkt 48°, Schmelzpunkt des Pikrats 151°) entziehen kann. Der schwächer basische Teil erweist sich als Py-Tetrahydrochinolin (Pikrat, Schmelzp. 141°, Mischprobe).

b) Destilliert bei 108—114° unter 10 mm, ist H-reicher als Chinolin, gestattete uns aber nicht, das darin höchstwahrscheinlich enthaltene Bz-Tetrahydrochinolin rein zu entziehen. Behandelt man es mit verdünnter Essigsäure, so bleibt zwar reines Chinolin ($^5/_6$ der ganzen Menge) zurück (Siedep. 120—122° unter 18 mm, Schmelzpunkt des Pikrates 200°), was aber in Lösung geht, erweist sich als Chinolin-

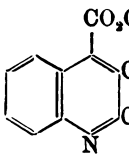
[1]) Ihm ist in sehr kleiner Menge eine in Äther schwer lösliche feste Benzoylverbindung vom Schmelzp. 195° beigemengt, die wir fürs erste nicht näher untersucht haben.

Digitized by Google

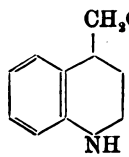
Tetrahydrochinolin-Gemisch (C_9H_7N Ber. C 83,72 H 5,44, $C_9H_{11}N$ Ber. C 81,20 H 8,27, Gef. C 82,19 H 7,54, d_4^{20} gef. 1,0529), und auch eine mehrmalige Behandlung mit Essigsäure lieferte uns kein einheitliches Präparat. Wir vermögen also nicht einzusehen, wie man nach der Methode von Yamaguchi zu reinem Bz-Tetrahydrochinolin kommen kann [1]) und glauben, daß die Methode in Anbetracht der überwiegenden Bildung der Py-Tetra- und der Dekahydroverbindung sich unter allen Umständen als eine sehr viel Material beanspruchende erweisen dürfte.

5. Katalytische Hydrierung carboxylierter Chinolinverbindungen.

Aus der Reihe der von uns untersuchten carboxylhaltigen Chinolinderivate möchten wir uns im folgenden auf die Beschreibung des Verhaltens der 2,3-Dimethylcinchoninsäure (XII), der 2-Phenyl-3-methyl-cinchoninsäure (XIII) und der Cinchoninsäure selber beschränken.

XII 

[XIII]

XIV 

.

Der schon früher von uns [2]) in reiner Form dargestellte Methylester der 2,3-Dimethylcinchoninsäure vom Schmelzpunkt 120° nimmt in Gegenwart von Ni bei 170° leicht 4 Atome H auf. Man schüttelt in der üblichen Weise mit verdünnter Säure aus und trennt die Py- und Bz-Tetrahydroverbindung durch Behandlung mit Natriumnitrit: die Nitrosoverbindung des Py-Tetrahydrokörpers fällt als gelbes Öl aus, das nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen mit K_2CO_3 und Verdunsten des Äthers als gelbes Krystallpulver zurückbleibt. Ausbeute 70 Proc. Durch Umkrystallisieren aus wenig Äther wird die Verbindung rein vom Schmelzp. 135° gewonnen.

0,0982 g Subst.: 0,2260 g CO_2, 0,0578 g H_2O. — 0,0781 g Subst.: 7,8 ccm N (21°, 760 mm).

---

[1]) Die von ihm für die Base gefundene Dichte beträgt auch 1,0504.
[2]) B. 56, 1838 (1923).

Digitized by Google

$C_{13}H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 62,89	H 6,50	N 11,29
	Gef.	„ 62,79	„ 6,59	„ 11,53.

Aus dem Filtrat der Nitrosoverbindung fällt Alkali den Methylester der Bz-Tetrahydro-2,3-dimethyl-cinchoninsäure in fester farbloser Form aus (Ausbeute 24 Proc.). Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 62—63°.

0,1002 g Subst.: 0,2616 g CO_2, 0,0718 g H_2O.

$C_{17}H_{17}O_2N$ Ber. C 71,19 H 7,82 Gef. C 71,22 H 8,02.

Der Methylester der kürzlich[1]) beschriebenen *2-Phenyl-3-methyl-cinchoninsäure* wurde aus dem Silbersalz durch mehrstündige Umsetzung mit Jodmethyl in Holzgeistlösung bei Wasserbadtemperatur dargestellt. Er hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als bald erstarrendes Öl und geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in ein farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 84° über.

0,1002 g Subst.: 0,2866 g CO_2, 0,0481 g H_2O.

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. C 77,95 H 5,46 Gef. C 78,03 H 5,37.

Das Pikrat stellt schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 178° dar.

Die Hydrierung, die auch hier bei 170° bewerkstelligt wurde, lieferte ein nach der üblichen Isolierung butterartiges Produkt, von dem, trotz Besetzung der 2,3- und 4-Stellung im Pyridinkern fast der vierte Teil mit Nitrit reagierte. Die Nitrosoverbindung des Py-Tetrahydroesters stellte nach dem Umlösen aus wäßrigem Alkohol ein rotgelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 69—70° dar.

0,1144 g Subst.: 0,2910 g CO_2, 0,0572 g H_2O. — 0,1034 g Subst.: 7,6 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 69,55	H 5,85	N 9,00
	Gef.	„ 69,40	„ 5,59	„ 8,66.

Der im Filtrat von der Nitrosoverbindung befindliche Bz-Tetrahydrokörper wurde mit Alkali ölig ausgefällt, erstarrte nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und Abdestillieren des Äthers und wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther rein vom Schmelzp. 88° (Mischprobe mit dem Ausgangs-Ester 52—66°) gewonnen.

0,1466 g Subst.: 0,4121 g CO_2, 0,0863 g H_2O.

$C_{18}H_{19}O_2N$ Ber. C 76,83 H 6,79 Gef. C 76,68 H 6,64.

[1]) J. v. Braun u. L. Brauns, B. 60, 1253 (1927).

Digitized by Google

Das *Pikrat* schmilzt bei 190°, das *Chlorhydrat* ist fest, aber äußerst hygroskopisch, das sich bei 100° im Rohr bildende *Jodmethylat* stellt farblose Krystalle vom Schmelzp. 148° dar (Ber. J 29,99, Gef. J 29,76). Durch Verseifung mit Alkali geht der Ester in die *Bz-Tetrahydro-2-phenyl-3-methylcinchoninsäure* über, die beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure sich nach kurzer Zeit in farblosen Blättchen vom Zersetzungsp. 315° abscheidet.

0,1018 g Subst.: 0,2846 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

$C_{17}H_{17}O_2N$ Ber. C 76,37 H 6,41 Gef. C 76,27 H 6,31.

Wie aus den Versuchen mit den Verbindungen XII und XIII geschlossen werden konnte, geht die Py-Tetrahydrierung am weitesten beim *Cinchoninsäureäthylester*; sie ist praktisch quantitativ. Wenn man das Reduktionsprodukt, das in der üblichen Weise isoliert wurde, und ein farbloses, unter 13 mm fast konstant bei 176° siedendes Öl darstellt,

0,1943 g Subst.: 0,5018 g CO_2, 0,1257 g H_2O,

$C_{12}H_{15}O_2N$ Ber. C 70,21 H 7,37 Gef. C 70,46 H 7,24,

nitrosiert, so wird so gut wie alles in eine gelbe ölige N-Nitrosoverbindung übergeführt. Verseift man andererseits den Ester mit konz. HCl und nitrosiert die in Lösung befindliche Tetrahydrosäure, so wird wiederum quantitativ das bereits bekannte, feste, gelbe, bei 137° schmelzende Nitrosoderivat der Py-Tetrahydrocinchoninsäure gebildet.

Wir haben gelegentlich dieser Versuche, die uns eine größere Menge des hydrierten Cinchoninsäureesters geliefert hatten, versucht, von dem Ester zum Alkamin XIV und von da zur gebromten Base zu gelangen, um festzustellen, wie weit sich diese für eine intramolekulare Alkylierung eignet.

Das *4-Oxymethyltetrahydrochinolin* (XIV) läßt sich mit Hilfe von Alkohol und Natrium leicht fassen. Es stellt ein hellgelbes, sehr dickes Öl dar, das unter 13 mm bei 186—188° siedet und nach 24 stündigem Stehen zu einer festen Krystallmasse vom Schmelzp. 60° erstarrt. Ausbeute 70 Proc.

0,1439 g Subst.: 0,3869 g CO_2, 0,1038 g H_2O.

$C_{10}H_{13}ON$ Ber. C 73,58 H 8,03 Gef. C 73,35 H 8,07.

Das Pikrat, der Phenylsulfoharnstoff und die Nitrosoverbindung des Alkamins sind ölig. Gut krystallisiert, läßt sich das quartäre *Jodmethylat* fassen, wenn man die Base in der üblichen Weise mit Alkali und Jodmethyl (2,5 Mol) erwärmt, mit konz. Alkali fällt, und das erst ölige, schnell erstarrende Produkt erst aus Alkohol–Äther, dann aus Alkohol allein umlöst. Feines, farbloses Pulver vom Schmelzp. 151°.

0,0907 g Subst.: 0,0664 g AgJ.

$C_{12}H_{18}ONJ$ Ber. J 39,77 Gef. J 39,57.

Digitized by Google

Erhitzt man die Oxybase mit der mehrfachen Menge rauchender BrH 24 Stunden in der Wasserbadkanone, dampft den Rohrinhalt ein, verreibt den festen Rückstand mit etwas konz. Bromwasserstoffsäure und saugt scharf ab, so erhält man das reine Bromhydrat der gebromten Base vom Schmelzp. 163°.

0,1135 g Subst.: 0,1395 g AgBr.

$C_{10}H_{13}NBr_2$ Ber. Br 52,05 Gef. Br 52,35.

Alkali setzt aus der wäßrigen Lösung des Bromhydrates die ziemlich beständige Brombase in Freiheit. Sie ist ölig und liefert mit Pikrinsäure ein festes, bei 135° schmelzendes Pikrat.

0,1281 g Subst.: 0,0531 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_7N_4Br$ Ber. Br 17,58 Gef. Br 17,64.

Beim Erwärmen mit Alkali verwandelt sie sich in eine klebrige, zähe Masse, die offenbar durch Zusammentritt mehrerer Molekülе hervorgeht: das Produkt der intramolekularen Alkylierung (1,4-Methylentetrahydrochinolin) war durch keine Variation der Versuchsbedingungen zu fassen.

(Abgeschlossen am 1. Februar 1930.)

Digitized by Google

Über Substitutionsvorgänge bei doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen (II);

von *P. W. Neber*, *F. Föhr* und *P. Bauer*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 14. Januar 1930.)

In einer Veröffentlichung von P. W. Neber und S. Paeschke[1]) über Substitutionsvorgänge bei Butadienderivaten war unter anderem die Frage aufgeworfen worden: Übt in einem Butadien von der Formulierung I ein Substituent im 1-ständigen Benzolkern einen Einfluß auf die Addition eines Mols Stickstofftetroxyd aus, und steht der eingeführte Substituent in irgendeiner Beziehung zur nachträglichen Abspaltung von einem Mol. salpetriger Säure, d. h. an welchem Kohlenstoffatom bleibt die Nitrogruppe schließlich erhalten? Eine Frage, die uns deshalb interessierte, weil im Gegensatz zur aromatischen Reihe *vergleichende Untersuchungen über Substitutionsregelmäßigkeiten bei doppelt oder dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen* mit offner Kette systematisch bis jetzt nicht angestellt worden sind.

Zur Entscheidung der vorhin aufgeworfenen Fragen wurden sowohl die *m*- und *p*-Brom-, als auch die *p*-Nitro-Verbindung des *1-Cyan-1,4-diphenyl-1,3-butadiens* (I) in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die Ausgangsmaterialien wurden durch Kondensation von *m*- und *p-Brom*-(bzw. *Nitro-)benzylcyanid* mit *Zimtaldehyd* und Addition von je einem Mol. Stickstofftetroxyd an diese im Benzolkern substituierten *Phenylcinnamenyl-acrylsäurenitrile* gewonnen. Aus den Dinitrüren wurde durch vorsichtige Behandlung mit Alkohol ein Mol. salpetriger Säure abgespalten. Mit Hilfe der bereits beschriebenen Methode[2]) wurde bewiesen, daß die andere NO_2-Gruppe an C_3 verblieben war:

[1]) B. 59, 2140 (1926). [2]) S. 2143.

Digitized by Google

I $C_6H_5-\overset{1}{C}(CN)=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-C_6H_5$

II $NO_2C_6H_4-C(CN)=CH-C(NO_2)=CH-C_6H_5$

III $NO_2C_6H_4-C(CN)=CH-C(=NO.OH)-CH(OCH_3)-C_6H_5$

IV $NO_2C_6H_4-C(CN)=CH-CH(NO_2)-CH(OCH_3)-C_6H_5$

V $NO_2C_6H_4-C(CONH_2)=CH.CH_2.NO_2$.

Zu dem Zwecke wurde an das *1-Cyan-3-nitro-1-[p-nitrophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien* (II) 1 Mol. Kaliummethylat addiert und das schön krystallisierende Kaliumsalz (III) in eine mäßig konz. Schwefelsäure eingetragen. Dabei tritt auch hier die Spaltung des zunächst in Freiheit gesetzten *Methoxy-nitro-butadiens* (IV) in Benzaldehyd und Methylalkohol einerseits und primär in *γ-Nitro-α-[p-nitrophenyl]-crotonsäureamid* (V) ein unter Verseifung der Nitrilgruppe. Das Säureamid wird gleich weiter hydrolysiert und als Endprodukt erscheint das *Anhydrid* der *p-Nitro-zimt-hydroxam-säure-β-carbonsäure* (VI). Leider gelang es nicht, in Analogie an die zitierte Arbeit, diese Säure durch vorsichtige Behandlung mit Alkalicarbonat oder Ätzalkali unter Abspaltung von Hydroxylamin in das *Anhydrid* der zugehörigen *p-Nitrophenyl-maleinsäure* überzuführen.

VI $(NO_2).C_6H_4.C=CH-C.CON$ (CO—O—N)

VII $Br.C_6H_4.C=CH-CO$ (CO—O) .

Dieser störende Einfluß der Nitrogruppe schied bei den im Benzolkern durch Brom substituierten Derivaten aus: So gestaltete sich der Konstitutionsbeweis für das korrespondierende *p-Brom-Derivat* $Br.C_6H_4.C(CN)=CH.C(NO_2)=CH.C_6H_5$ ganz normal. Das *Amid* (analog V) ließ sich hier fassen, und schließlich konnte auch die VI entsprechende Verbindung in VII übergeführt werden, was bei dem *m-Brom-Derivat*, das im übrigen normal reagierte, hinwiederum nicht gelang.

Von Interesse erschien des weiteren die Frage, inwieweit bei der Substanz I ein Wechsel des Substituenten (der Cyangruppe) am 1-Kohlenstoffatom einen Einfluß auf die Substitution eines Wasserstoffatomes der Seitenkette durch die Nitrogruppe ausübt. Beim *1-Cyan-1,4-diphenyl-*

Digitized by Google

1,3-butadien (I) war gezeigt worden, daß die Cyangruppe die Nitrogruppe in die 3-Stellung dirigiert. Es wurde ferner der bereits beschriebene[1]) *1,4-Diphenyl-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester* (VIII) untersucht, bei dem der Ort der Nitrogruppe in Frage gestellt blieb. Von vornherein war bei der Gleichartigkeit der Substituenten (statt der CN- jetzt die $COOCH_3$-Gruppe) und nach den Erfahrungen in der aromatischen Reihe damit zu rechnen, daß die Substitution ebenfalls in der 3-Stellung erfolgen würde. Allein die nähere Untersuchung brachte überraschenderweise ein anderes Resultat. Wird der Mononitrokörper (VIII) mit Kaliummethylat behandelt, so erfolgt die Addition des Methylats zwar etwas langsamer wie bei dem Nitril, aber immerhin quantitativ, selbst unterhalb 0°. Dieses *aci-Nitrosalz* (wahrscheinlich IX) ist in wäßriger Lösung nicht lange beständig und beim Eintragen in Schwefelsäure wird unter Herausnahme von Kaliummethylat der ursprüngliche Nitrokörper unverändert zurückerhalten. Es erfolgt also hier keine Hydrolyse des Moleküls unter Abspaltung von *Benzaldehyd* und *Methylalkohol*, wie das bisher bei allen von uns untersuchten Butadienderivaten mit NO_2 an C_3 der Fall war. Im Hinblick auf die Analogie im Verhalten unserer Substanz mit dem von H. Wieland und H. Stenzl[2]) dargestellten *Nitro-Butadien* (X), bei dem die Stellung der Nitrogruppe sichergestellt ist, war auch bei unserem Nitrokörper mit der Anwesenheit der Nitrogruppe am 4-Kohlenstoffatom, also seltsamerweise mit einer *p*-Substitution in bezug auf die Carbmethoxygruppe zu rechnen.

VIII $C_6H_5—C(COOCH_3)=CH—CH=C(NO_2)—C_6H_5$

IX $C_6H_5—C(COOCH_3)=CH—CH(OCH_3)—C(=NO.OK)—C_6H_5$

X $C_6H_5—CH=CH—CH=C(NO_2)—C_6H_5$.

Der Nachweis der Stellung der Nitrogruppe des neuen Nitrobutadiens war nicht einfach zu führen:

Ausgehend von IX wurde mit unterbromigsaurem Natrium das *Bromid* XI hergestellt, das durch Herausnahme von Bromwasserstoff

[1]) B. **59**, 2148 (1926).

[2]) A. **360**, 313 (1908); B. **40**, 4829 (1907).

Digitized by Google

über das *Butadien* (XII) und Addition von Kaliummethylat das *Ketonacetal* (XIII) liefern sollte. Allein dieser Versuch scheiterte daran, daß die Umwandlung von XI in XII nicht gelingt. Sonderbarerweise wird auch hier[1]) bei der Behandlung von XI mit methylalkohol. Kali nicht Bromwasserstoff abgespalten, sondern es entsteht neben Hypobromit das Kaliumsalz IX zurück. Ebensowenig war es möglich, das *„aci-Nitrosalz"* durch Verwendung stärkerer Schwefelsäure in unserem Sinne zu spalten.

XI $C_6H_5-C(COOCH_3)=CH-CH(OCH_3)-C(NO_2)(Br)-C_6H_5$

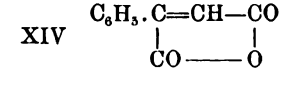
XII $C_6H_5-C(COOCH_3)=CH-C(OCH_3)=C(NO_2)-C_6H_5$

XIII $C_6H_5-C(COOCH_3)=CH-C(OCH_3)_2-CH(NO_2)-C_6H_5$.

Schließlich führte folgender Weg zum Ziel: Beim Erhitzen des Nitrokörpers (VIII) mit 2 Mol. Kaliummethylat oder methylalkohol. Kali unter bestimmten Bedingungen wird ein gelbes, krystallisiertes Kaliumsalz gefaßt, dessen wäßrige Lösung sich bereits bei kurzem Stehen trübt und beim sofortigen Ansäuern die zur Aufklärung der Substanz erforderlichen Spaltstücke liefert. Dabei wurde einerseits *Phenyl-maleinsäureanhydrid* (XIV) isoliert und andererseits in guter Ausbeute *Phenylnitromethan* $C_6H_5.CH_2.NO_2$, das durch seine Überführung in *7-Nitro-stilben* charakterisiert werden konnte.

Aus dem Auftreten des *Phenylnitromethans* geht mit Sicherheit hervor, daß die Nitrogruppe in dem Mononitrokörper (VIII) in der 4-Stellung zur Carbmethoxy-Gruppe steht.

Nicht restlos geklärt bleibt trotz einer sehr großen Anzahl von Verbrennungen die genaue Zusammensetzung des Kaliumsalzes, das schwer völlig rein zu erhalten ist. Es ist zweifellos in ihm die Methoxy-Gruppe verseift, auch enthält das Salz Krystallwasser, das bei vorsichtigem Erwärmen oder sehr langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure zum Teil entfernt werden kann, aber nur auf Kosten einer nicht unerheblichen Zersetzung. Auf Grund der Analysen und des Auftretens der erwähnten Spaltstücke bei der Behandlung mit Säuren kommt ihm wahrscheinlich Formulierung XV zu.

XIV 

[1]) Vgl. P. W. Neber u. S. Paeschke, B. 59, 2141 (1926).

Digitized by Google

XV $C_6H_5—C(CO.OK)=CH—CO—C(=NO.OK)—C_6H_5$

XVI $C_6H_5—C(CO.OK)=CH—CH(OH)—C(=NO.OK)—C_6H_5$.

Die Bildung der Substanz XV kann man sich folgendermaßen denken: In dem Nitrobutadien $C_6H_5—C(CO.OCH_3)=CH—CH=C(NO_2)—C_6H_5$ wird die Methoxygruppe verseift und 1 Mol. Kaliumhydroxyd addiert. Der Körper XVI geht dann durch Oxydation der sekundären Alkoholgruppe auf Kosten eines anderen Teiles der Substanz in XV über. Für diese Überlegung spricht die Tatsache, daß stets weniger als die Hälfte der Theorie des betreffenden Kaliumsalzes gefaßt wird. Die Hydrolyse zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom würde dann zwanglos die Entstehung von *Phenyl-maleinsäure* und *Phenyl-nitromethan* erklären.

Als letzte Substanz diente das von H. Wieland und H. Stenzl[1]) hergestellte *1-Nitro-1,4-diphenyl-1,3-butadien* (XVII). Wird daran Stickstofftetroxyd addiert (XVIII) und 1 Mol. salpetriger Säure abgespalten, so resultiert *1,4-Dinitro-1,4-diphenyl-1,3-butadien* (XIX).[2]) Der Nachweis der Stellung der neu eingeführten Nitrogruppe nach der bisher angewandten Methode glückte nicht. Auch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung lieferte

XVII $C_6H_5—C(NO_2)=CH—CH=CH—C_6H_5$

XVIII $C_6H_5—C(NO_2)=CH—CH(NO_2)—CH(NO_2)—C_6H_5$

XIX $C_6H_5—C(NO_2)=CH—CH=C(NO_2)—C_6H_5$.

neben einem undefinierbaren Gemisch verschiedener Substanzen nur *Benzaldehyd* und *Benzoesäure*, ebenso führte die Spaltung mit Ozon zu keinem anderen Resultat.

Schließlich gelang es, durch katalytische Hydrierung die Konstitution des Dinitro-butadiens entsprechend XIX zu beweisen. Zu diesem Zwecke wurde der Dinitrokörper in Eisessiglösung mit wechselnden Mengen Wasserstoff bei Gegenwart von Platin behandelt und dabei neben anderen

[1]) B. 40, 4829 (1907).

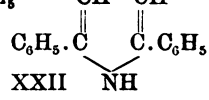
[2]) Das identisch ist, wie im Versuchsteil ausgeführt, mit einem Dinitrokörper, den H. Wieland u. H. Stenzl auf anderem Wege erhalten haben. Vgl. A. 360, 314 (1908).

Digitized by Google

Substanzen das *1-Oximino-4-amino-1,4-diphenyl-2-butylen* (XX) in Gestalt seines Acetates erhalten. Wird dieses Salz längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt Hydrolyse ein, die Oximino-Gruppe wird als Hydroxylamin herausgenommen und über das Aminoketon XXI bildet sich

XX $C_6H_5-C(=NOH)-CH=CH-CH(NH_2)-C_6H_5$

XXI $C_6H_5-CO-CH=CH-CH(NH_2)-C_6H_5$



XXII

unter Ringschluß das Pyrrol XXII, das nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem von J. Baumann[1]) auf anderem Wege gewonnenen 2,5-Diphenyl-pyrrol identisch ist. Damit ist die Konstitution XIX sichergestellt.

Neben XX entstehen 2 bzw. 3 Substanzen, die nach den Analysen alle die Zusammensetzung eines Oximino-nitro-butylens (XXIII) besitzen, in ihrem Schmelzpunkt sich jedoch scharf voneinander unterscheiden. Theoretisch möglich sind zwei Stereoisomere, wie sie der letzten Formel entsprechen und zwei weitere, die durch Verlagerung der Doppelbindung nach 2, 3 entstehen können. Ohne nähere Untersuchung läßt sich über die räumliche Anordnung der Oximino-Gruppe dieser Körper nichts aussagen.

Bemerkenswert bleibt die Tatsache, daß die partiell hydrierten Produkte, die bei der Hydrierung des Mononitrokörpers (XVII) oder des Dinitro-butadiens (XIX) erhalten werden, gegen katalytisch angeregten Wasserstoff ziemlich beständig sind. Es ist bekannt und durch die Untersuchungen von R. Kuhn und A. Winterstein[2]) in weitem Maße bestätigt worden, daß bei der Reduktion von Poly-enen z. B. von 1,4-Diphenyl-butadien, 1,6-Diphenyl-hexa-trien usw. mit Natrium- bzw. Aluminiumamalgam die Dihydro- oder Tetrahydro-Verbindung isoliert werden können. Allein es ist unmöglich, nach den Versuchen der beiden Autoren, diese Kohlenwasserstoffe katalytisch in der offenen Kette partiell zu hydrieren, da hierbei jeweils ein Teil des Poly-ens durchhydriert wird, während der andere Teil unangegriffen bleibt.

XXIII $C_6H_5-C(=NOH)-CH_2-CH=C(NO_2)-C_6H_5$

XXIV $C_6H_5-C(=NOH)-CH_2-CH=CH-C_6H_5$.

Im Gegensatz dazu läßt sich bei unseren nitrosubstituierten Poly-enen die katalytische Hydrierung bei den einzelnen Phasen festhalten

[1]) B. 20, 1490 (1887). [2]) Helv. 11, 126 (1928).

Digitized by Google

und man gelangt, ausgehend von dem Mononitrokörper XVII, bequem zur Oximinoverbindung (XXIV) und vom Dinitro-butadien XIX zu XXIII bzw. seinem weiterhydrierten Produkt XX.

Beschreibung der Versuche.

I.[1])

1-Cyan-3-nitro-1-[p-nitrophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien (II).

Zur Gewinnung größerer Mengen dieser Substanz[2]) darf nach dem Absaugen des Chloroforms bei der Herstellung des „Dinitrürs" der ölige Rückstand nicht mit Essigester aufgekocht werden, sondern man löst ihn in gewöhnlichem Alkohol bei Zimmertemperatur, wodurch die salpetrige Säure im Verlaufe mehrerer Stunden abgespalten wird. Kocht man dagegen mit Essigester oder erwärmt mit Alkohol, so treten große Verluste infolge tiefgreifender Zersetzung ein.

Das aci-Nitrosalz (III).

3,2 g des voranstehenden Nitro-butadiens werden allmählich in der Kälte in eine aus 0,4 g Kalium und 10 ccm Methylalkohol bereitete Kaliummethylatlösung eingetragen und mit einem Glasstab gut verrieben. Dabei bildet sich ein roter, krystalliner Niederschlag, der abfiltriert wird; derselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit blutroter Farbe und ohne Zersetzung löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt der Körper den Schmelzp. 165°.

0,0963 g Subst.: 0,0379 g H_2O; 0,1949 g CO_2. — 0,0888 g Subst.: 8,40 ccm N (19°, 735 mm). — 0,1183 g Subst.: 0,0270 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{14}O_5N_3K$ (391,35).

Ber.	C 55,22	H 3,61	N 10,74	K 9,99
Gef.	„ 55,21	„ 4,40	„ 10,70	„ 10,24.

1-Cyan-3-nitro-3-brom-4-methoxy-1[p-nitrophenyl]-4-phenyl-1-butylen.

$NO_2—C_6H_4—C(CN):CH—C(NO_2)Br—CH(OCH_3)—C_6H_5$.

2 g des voranstehenden Kaliumsalzes werden in fein pulverisiertem Zustand mit 150 ccm auf 0° abgekühltem Wasser übergossen, 250 ccm Äther zugegeben und (analog B. 59, 2145) mit so viel Natriumhypobromit-Lösung versetzt, daß gerade Entfärbung eintritt. Dabei geht das in kaltem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz spontan in Lösung. Das Bromid wird sofort beim Zugeben der Hypobromit-Lösung aus-

[1]) Mitbearbeitet von F. Föhr. [2]) Vgl. B. 59, 2148 (1926).

Digitized by Google

geschüttelt, die wäßrige Lösung noch zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert, die vereinigten ätherischen Lösungen mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Einengen der gut getrockneten ätherischen Lösung bis auf 30 ccm beginnt das Bromid sich auszuscheiden. Man stellt zunächst in Eis, dann in Kältemischung und saugt ab (1 g). Beim Einengen des Äthers auf 5 ccm erhält man nochmals 0,9 g des Bromids, das aber weniger rein ist.

Zur Analyse wurde das erste Gramm nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen im dunkeln Exsiccator verwendet. Das Bromid ist schwach gelb gefärbt und zeigt den Schmelzp. 129° (unscharf). Beim Umkrystallisieren zersetzt es sich etwas.

0,1329 g Subst.: 0,0436 g H_2O; 0,2448 g CO_2. — 0,1711 g Subst.: 14,80 ccm N (19°, 730 mm). — 0,2435 g Subst.: 0,1060 g AgBr.

$C_{18}H_{14}O_5N_3Br$ (432,15).

Ber.	C	50,12	H	3,27	N	9,74	Br 18,54
Gef.	„	50,25	„	3,67	„	9,71	„ 18,54.

Anhydrid der p-Nitro-zimthydroxamsäure-β-carbonsäure (VI).

6 g aci-Nitrosalz werden unter Erwärmen auf 50° in 150 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 30 ccm Äther gut durchgeschüttelt und diese Lösung eingetragen in eine auf −10° abgekühlte Mischung von 80 ccm Wasser, 30 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Methylalkohol. Sofort nach dem Eintragen wird mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung möglichst rasch entfernt, das wäßrige Filtrat in eine Saugflasche gebracht und der Äther abgesaugt. Nach 10 Minuten nutscht man den zitronengelben Niederschlag ab (2,5 g). Aus wenig trocknem Aceton krystallisiert die Substanz in gelben Nadelbüscheln und zeigt den Schmelzp. 203°. (Sintern ab 190°). Der Körper ist löslich in verdünnter Sodalösung und kommt beim sofortigen Ausfällen wieder unverändert heraus.

0,1354 g Subst.: 0,0374 g H_2O; 0,2557 g CO_2. — 0,0751 g Subst.: 8,00 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{10}H_6O_5N_2$ (234,12) Ber. C 51,27 H 2,59 N 11,97
Gef. „ 50,10 „ 2,84 „ 11,98.

In kalter, berechneter Menge Natronlauge löst sich das Anhydrid mit tief dunkelroter Farbe, wird aber dabei zersetzt. Wird die nach dem Ansäuern von einem schmierigen Niederschlag abfiltrierte Lösung alkalisch gemacht, reduziert sie Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (Hydroxylamin).

Digitized by Google

1-Cyan-3-nitro-1-[p-bromphenyl]-4-phenyl-1,3-butadien (analog II).

Für die Darstellung größerer Mengen aus dem Dinitrür[1]) gilt das gleiche wie für die korrespondierende p-Nitroverbindung. Der nach dem Absaugen des Chloroforms halb feste, halb ölige Rückstand wird mit kaltem Alkohol angerieben, wodurch die salpetrige Säure bequem abgespalten wird.

γ-Nitro-α-[p-bromphenyl]-crotonsäureamid (analog V).

7 g des voranstehenden Nitro-butadiens werden unter Kühlen mit Eis in eine Lösung von 0,9 g Kalium (ber. 0,8) in 15 ccm Methylalkohol eingetragen. Die anfangs gelbe, dann gelbrote Lösung wird im Scheidetrichter in ein Gemenge von 100 ccm Wasser, 50 g Eisstücken und 50 ccm Äther gegossen, durchgeschüttelt, die alkalische, rote Lösung vom Äther getrennt und nochmals mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit 50 ccm Wasser gewaschen, die alkalischen Lösungen vereinigt, filtriert und auf 0° abgekühlt. Die Flüssigkeitsmenge, die insgesamt höchstens 250 ccm betragen soll, wird mit Äther gesättigt und diese rote Lösung in eine Mischung von 80 ccm Wasser, 30 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Äther, die gut durchgeschüttelt wurde und auf −10° abgekühlt war, im Scheidetrichter eingetragen, sofort geschüttelt, die wäßrige Flüssigkeit vom Äther rasch getrennt, in eine Saugflasche abgelassen und sofort evakuiert. Dabei fällt sehr bald ein gelber Körper aus, der abfiltriert und mit Äther gewaschen wird: nach dem Trocknen 3,1 g. Der gelbe Körper wird mit kochendem Aceton von z. T. weiter verseiften Produkten befreit, ist dann farblos und schmilzt unter Zersetzung bei 200° (färbt sich ab 170° braun). Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt, da der Körper in Kohlenwasserstoffen unlöslich und durch Behandeln mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln verändert wird. In Alkalien ist das Amid in der Kälte spielend löslich, kommt aber nicht mehr unverändert durch verdünnte Säuren heraus.

[1]) B. 59, 2149 (1926).

Digitized by Google

0,1588 g Subst.: 0,0500 g H_2O; 0,2464 g CO_2. — 0,1156 g Subst.: 10,30 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{10}H_9O_3N_2Br$ (285)	Ber.	C 42,11	H 3,18	N 9,83
	Gef.	„ 42,33	„ 3,52	„ 9,98.

Anhydrid der p-Brom-zimthydroxamsäure-β-carbonsäure (analog VI).

2 g des soeben beschriebenen Amids werden in der eben ausreichenden Menge verdünnter Sodalösung aufgenommen, wenn nötig filtriert und sofort unter Zugabe einiger Eisstückchen mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und bei 50—60° getrocknet. Ausbeute: 1,5—1,6 g. Die Substanz ist schwer löslich in heißem Ligroin und Benzol, leichter in Essigester, aus dem sie aber schwer wieder krystallisiert. Zur Analyse wurde sie in Aceton aufgenommen, filtriert, das Aceton bis auf wenige Kubikzentimeter abdestilliert und in eine Kältemischung gestellt. Dabei erhält man zitronengelbe Nadelbüschel vom Schmelzp. 162°. (Die Krystalle beginnen bereits bei 155° zu sintern.)

0,1476 g Subst.: 7,10 ccm N (21°, 740 mm). — 0,1475 g Subst.: 0,0312 g H_2O, 0,2425 g CO_2.

$C_{10}H_6O_3NBr$ (258)	Ber.	C 44,79	H 2,25	N 5,23
	Gef.	„ 44,85	„ 2,36	„ 5,48.

p-Brom-phenyl-maleinsäureanhydrid (VII).

2 g γ-Nitro-α,(*p*-bromphenyl)-crotonsäureamid werden mit 50 ccm Wasser übergossen und tropfenweise so viel Natronlauge zugegeben, daß alles in Lösung geht. Man läßt 12 Stunden stehen und fällt in der Kälte mit verdünnter Mineralsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50—60° getrocknet. Ausbeute: 1,3 g. (Aus dem Filtrat können, wenn sofort ausgeäthert wird, noch 0,3 g isoliert werden.) Zur Analyse löst man in 8 ccm Aceton, filtriert, engt bis auf 2 ccm ein, stellt in eine Kältemischung und erhält so strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 156°. Beim Umkrystallisieren aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wird der Körper in bis jetzt noch nicht geklärter Weise verändert.

Digitized by Google

0,1867 g Subst.: 0,0386 g H_2O, 0,3260 g CO_2.

$C_{10}H_5O_3Br$ (251)	Ber.	C 47,45	H 1,99
	Gef.	„ 47,64	„ 2,31.

1-Cyan-3-nitro-1-(m-bromphenyl)-4-phenyl-1,3-butadien.

Zur Gewinnung größerer Mengen dieses Körpers gilt das gleiche wie bei der isomeren *p*-Verbindung.

γ-Nitro-α-(m-bromphenyl)-crotonsäureamid (analog V).

7 g des soeben angeführten Nitrobutadiens werden wie bei der *p*-Verbindung in die berechnete Menge Kaliummethylatlösung eingetragen und diese im Scheidetrichter auf 100 ccm Wasser, 50 g Eis und 50 ccm Äther gegossen. Man schüttelt gut durch, trennt die rotgelbe, alkalische Lösung vom Äther und wäscht letzteren noch zweimal mit wenig Wasser. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden filtriert und auf 0° abgekühlt. Jetzt trägt man die rotgelbe, mit Äther gesättigte Lösung in eine Mischung von 80 ccm Wasser, 30 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Äther, die auf − 10° abgekühlt ist, ein, schüttelt durch und bringt die wäßrige Lösung sofort in eine Saugflasche und evakuiert. Hierbei scheidet sich ein gelber Körper aus, der nach 10 Minuten abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute: 3,5 g. Aus dem Äther fallen nachträglich noch 0,5 g aus. Der trocknen Substanz werden durch wasserfreies, heißes Aceton die beigemengten, weiterverseiften Produkte entzogen, und man erhält das Crotonsäureamid in farblosen, kleinen Krystallen. Sie beginnen bereits bei 145° zu sintern und zersetzen sich bei 180°.

Die Analysen wurden aus dem gleichen Grunde wie bei den analogen Verbindungen mit dem Rohprodukt ausgeführt. Die Substanz ist in Alkalien mit roter Farbe löslich, wird aber verändert, denn beim sofortigen Ausfällen erhält man die ursprünglich gelöste Substanz nicht wieder zurück, sondern das nachfolgende Anhydrid der Zimthydroxam-β-carbonsäure.

0,1406 g Subst.: 0,0453 g H_2O, 0,2190 g CO_2. — 0,0701 g Subst.: 6,10 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{10}H_9O_3N_2Br$ (285,07)	Ber.	C 42,11	H 3,18	N 9,83
	Gef.	„ 42,49	„ 3,60	„ 10,07.

Anhydrid der m-Brom-ximthydroxamsäure-β-carbonsäure (analog VI).

2 g des voranstehenden Amids werden mit 20 ccm Wasser übergossen und so viel verdünnte Natriumcarbonatlösung zugegeben, daß eine klare, rotgefärbte Lösung entsteht. Man filtriert von einer evtl. Verunreinigung ab, gibt einige Eisstücke hinzu und fällt sofort mit verdünnter Mineralsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und bei 40—50° getrocknet (1,7 g). Aus Nitrobenzol krystallisiert das Anhydrid in goldgelben Krystallen vom Schmelzp. 167—168° (sie sintern bereits stark bei 158°).

Digitized by Google

0,0966 g Subst.: 0,0218 g H_2O, 0,1593 g CO_2. — 0,1010 g Subst.: 4,90 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{10}H_6O_2NBr$ (258,02)	Ber.	C 44,79	H 2,25	N 5,23
	Gef.	„ 44,99	„ 2,52	„ 5,48.

1-Cyan-3,4(?)-dibrom-1,4-diphenyl-1-butylen.

$C_6H_5—C(CN):CH—CHBr—CHBr—C_6H_5$.

23 g trockenes, feingepulvertes Phenyl-cinnamenylacrylsäurenitril (I) werden in 200 ccm Chloroform gelöst und zu der erkalteten Lösung langsam 16 g Brom zugetropft. Die Flüssigkeit entfärbt sich anfangs rasch, später langsamer. Nach vollständiger Zugabe des Broms läßt man einige Zeit bis zur völligen Entfärbung stehen (im Licht tritt diese schneller ein). Beim Abdestillieren des Chloroforms verflüchtigt sich evtl. noch vorhandenes Brom mit. Beim zu starken Erwärmen auf dem Wasserbad, besonders gegen Ende des Abdampfens, tritt etwas Bromwasserstoff auf. Es hinterbleibt ein rotes Öl, das nach dem vollständigen Absaugen des Chloroforms im Exsiccator erstarrt. Auf Ton abgepreßt, verlieren die Krystalle die letzten Reste Brom; sie lassen sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln erhalten und schmelzen bei 118°.

1-Cyan-3(?)-brom-1,4-diphenyl-1,3-butadien.

5 g des voranstehenden Dibromids werden in 175 ccm absolutem Äther gelöst (in der Kälte) und die zur Abspaltung eines Mols Bromwasserstoff berechnete Menge Kaliumhydroxyd (0,92 g in 4,1 ccm Methylalkohol) zugegeben. Beim Zugeben der methylalkoholischen Kalilauge fällt sofort ein Niederschlag aus. Nach dreistündigem Schütteln, wobei die in Äther unlösliche Menge Bromkalium sich nicht wesentlich vermehrt, wird vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert, der Äther auf dem Wasserbade verdampft und das zurückbleibende Öl in kaltem Alkohol gelöst; daraus scheidet sich nach längerem Stehen der in glänzenden Schuppen krystallisierende Monobromkörper aus, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmelzp. 92° zeigt.

0,0492 g Subst.: 0,0191 g H_2O, 0,1189 g CO_2. — 0,0510 g Subst.: 2,10 ccm N (16°, 733 mm). — 0,3014 g Subst.: 0,1850 g AgBr.

$C_{17}H_{12}NBr$ (310)	Ber.	C 65,81	H 3,90	N 4,52	Br 25,77
	Gef.	„ 65,93	„ 4,34	„ 4,69	„ 26,12.

II.[1])

4-Nitro-1,4-diphenyl-1,3-butadien-1-carbonsäure-methylester[2]) (VIII).

50 g Phenylcinnamenyl-acrylsäure-methylester werden in 60 ccm absolutem Äther aufgeschlämmt und unter guter

[1]) Mitbearbeitet von P. Bauer.

[2]) Gegenüber den Angaben B. 59, 2148 (1926) verbesserte Vorschrift.

Digitized by Google

Kühlung von außen mit einer Lösung von 17 g Stickstofftetroxyd in 100 ccm absolutem Äther versetzt. Dabei tritt nach kurzem Schütteln Lösung des Esters ein. Der Hauptteil des Äthers wird im Vakuum verdampft, 125 ccm absoluter Alkohol zugesetzt und unter Kühlung von außen und kräftigem Rühren bei 0° 70 ccm in der Kälte gesättigten alkoholischen Ammoniaks tropfenweise zugegeben. Der Mononitrokörper scheidet sich dabei sofort fein krystallin aus. Man läßt einige Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol, dann mit Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute 22 g. Aus Aceton krystallisiert er in gelben Nadeln vom Schmelzp. 154°. Wird der Mononitrokörper in der berechneten Menge Kaliummethylatlösung aufgenommen, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung sofort in eiskalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen, erhält man nach dem Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Substanz aus Methylalkohol den ursprünglichen Mononitrokörper zurück.

Verzichtet man bei der Zerlegung des Dinitrürs auf die Verwendung von Ammoniak, spaltet die salpetrige Säure mit Alkohol bei Zimmertemperatur ab und überläßt nach dem Absaugen des Mononitrokörpers das alkoholische Filtrat sich selbst, bis der Alkohol fast völlig verdunstet ist, so scheiden sich neben einem rotgelb gefärbten Öl erneut Krystalle ab. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol werden dieselben in Form blaßgelber, derber Nadeln vom Schmelzp. 116° erhalten. Die Ausbeute beträgt 2—3 Proc. des Mononitrokörpers. Nach der empirischen Zusammensetzung handelt es sich hierbei um ein Isomeres, doch kann über die Stellung der Nitrogruppe ohne nähere Untersuchung nichts gesagt werden.

0,1900 g Subst.: 0,4875 g CO_2, 0,0888 g H_2O. — 0,1198 g Subst.: 4,90 ccm N (trocken) (19°, 737 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N$ (309,12)	Ber.	C 69,88	H 4,89	N 4,53
	Gef.	„ 70,00	„ 5,23	„ 4,63.

3-Methoxy-4-nitro-4-brom-1,4-diphenyl-1-butylen-1-carbonsäure-methylester (XI).

Die bei 0° hergestellte farblose Lösung von 15,4 g Mononitrobutadien (VIII) in berechneter Menge Kaliummethylatlösung (aus 2 g Kalium und 50 ccm Methanol) wird im Scheidetrichter mit 150 ccm Wasser, 50 g zerkleinertem Eis und einer aus 8 g Brom, 5 g Natriumhydroxyd und 25 ccm Wasser in der Kälte bereiteten Hypobromitlösung versetzt. Nach sofortigem dreimaligem Ausäthern wird der Äther mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Ab-

Digitized by Google

destillieren des Äthers bis auf etwa 20 ccm beginnt das Bromid in schwach gelb gefärbten, derben Krystallen sich auszuscheiden. Auch nach nochmaligem Umlösen aus Äther sind sie nicht völlig farblos zu erhalten. Schmelzp. 111°. Wird die ätherische Lösung des Bromids zwecks Abspaltung von Bromwasserstoff mit Kaliummethylatlösung behandelt, so wird statt dessen unterbromigsaures Kalium herausgenommen und man erhält die Lösung des ursprünglichen *aci*-Nitrosalzes (IX).

0,1472 g Subst.: 0,2964 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,1431 g Subst.: 0,2879 g CO_2, 0,0613 g H_2O.

$C_{19}H_{15}NO_5Br$ (420,06)	Ber.	C 54,28	H 4,32
	Gef.	„ 54,93, 54,89	„ 4,48, 4,79.

Kaliumsalz (XV bzw. XVI).

In eine heiße Lösung von 9,6 g Kaliumhydroxyd, 5 ccm Wasser und 150 ccm absolutem Alkohol werden 24 g feinstgepulverter Mononitrokörper (VIII) rasch eingetragen und unter gutem Umschütteln 10—15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei geht der Nitrokörper sofort in Lösung und aus der dunkelrot gefärbten Flüssigkeit beginnt das Kaliumsalz sich alsbald auszuscheiden. Nach einstündigem Stehen in Eiswasser wird abgesaugt und im Exsiccator getrocknet: 12 g goldgelbe Krystalle, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen allmählich unter Braunfärbung zersetzen. Das Kaliumsalz ist spielend in kaltem Wasser löslich, die wäßrige Lösung zersetzt sich jedoch sehr bald, so daß es nicht gelingt, durch Einengen der wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur im Exsiccator das Salz umzukrystallisieren.

Zur Analyse wurde zum Teil das Rohprodukt nach mehrtägigem Trocknen im Exsiccator verwendet, zum Teil das Salz vorher durch Aufnahme in wenig Wasser und sofortige Zugabe von viel absolutem Alkohol und absolutem Äther umgefällt und getrocknet.

0,1047 g Subst.: 0,1886 g CO_2, 0,0358 g H_2O. — 0,1070 g Subst.: 0,1936 g CO_2, 0,0356 g H_2O. — 0,1406 g Subst.: 0,2550 g CO_2, 0,0430 g H_2O. — 0,1421 g Subst.: 4,20 ccm N (trocken) (18°, 745 mm). — 0,1080 g Subst.: 3,60 ccm N (trocken) (18°, 742 mm). — 0,1961 g Subst.: 0,0881 g K_2SO_4.

	$(C_{17}H_{11}O_5NK_2)_2.3H_2O$ (828,8)			
	Ber.	C 49,25	H 3,40	N 3,38	K 18,87.
	$(C_{17}H_{13}O_5NK_2)_2.3H_2O$ (832,85)			
Ber.	C 49,01	H 3,87	N 3,36	K 18,78
Gef.	„ 49,14, 49,36, 49,48	„ 3,83, 3,72, 3,42	„ 3,39, 3,80	„ 19,45.

Digitized by Google

Auch die folgende Abänderung der Darstellung des Kaliumsalzes führte zu einem Produkt, dessen Analysen nicht einwandfrei zwischen den beiden Formeln entscheiden ließen: 3 g des Mononitrokörpers werden in feingepulvertem Zustande bei Zimmertemperatur gelöst in Kaliummethylat (aus 1 g Kalium und 14 ccm Methylalkohol), $^1/_2$ ccm Wasser zugegeben und die Lösung sich selbst überlassen. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene goldgelbe Kaliumsalz abgesaugt und mit einigen Tropfen Methylalkohol gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen 1,1 g. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1107 g Subst.: 0,1994 g CO_2, 0,0343 g H_2O. — 0,1486 g Subst.: 0,2673 g CO_2, 0,0519 g H_2O. — 0,1462 g Subst.: 0,2672 g CO_2, 0,0491 g H_2O. — 0,1015 g Subst.: 3,40 ccm N (trocken) (18°, 720 mm). — 0,1256 g Subst.: 4,30 ccm N (trocken) (22°, 731 mm). — 0,1433 g Subst.: 0,0594 g K_2SO_4. — 0,2684 g Subst.: 0,1132 g K_2SO_4. — 0,2708 g Subst.: 0,1138 g K_2SO_4.

Gef. C 49,14, 49,08, 48,86 H 3,46, 3,90, 3,75 N 3,72, 3,81 K 18,60, 18,93, 18,76.

Spaltung des Kaliumsalzes in Phenylmaleinsäure-anhydrid (XIV) *und Phenylnitromethan.*

Wird eine bei 0° hergestellte Lösung von 12 g Kaliumsalz in 50 ccm Wasser in eine eiskalte Mischung von 12 ccm 5 n-Schwefelsäure und 50 ccm Wasser eingerührt, entsteht ein zitronengelber Niederschlag, der trotz der niederen Temperatur in wenigen Minuten verschmiert und ölig wird. Nach 2 Stunden ist das Öl zum Teil wieder erstarrt und die Farbe hat sich bedeutend aufgehellt. Wird jetzt die saure Flüssigkeit abgegossen und der halbfeste Rückstand scharf abgesaugt, erhält man auf dem Filter einen ziemlich farblosen Rückstand, während ein dunkelgefärbtes Öl durchläuft. Das Gewicht der festen Substanz beträgt nach dem Abpressen auf Ton 2,8 g. Aus wenig Essigester krystallisieren derbe, strohgelbe Krystallaggregate vom Schmelzp. 122°, die nach Analyse und Mischschmelzpunkt identisch sind mit dem von H. Alexander[1]) auf anderem Wege gewonnenen *Phenylmaleinsäure-anhydrid.*

0,1128 g Subst.: 0,2850 g CO_2, 0,0345 g H_2O.

$C_{10}H_6O_3$ (174,05) Ber. C 68,80 H 3,40
Gef. „ 68,92 „ 3,43.

[1]) A. 258, 85 (1890).

Digitized by Google

Das durch das Filter gegangene, dunkelgefärbte Öl wird mit Äther aufgenommen, der Äther über Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert: 2,4 g Öl, das in der Hauptsache aus Phenyl-nitromethan besteht. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure als Öl, beim Eintragen der alkalischen Lösung in überschüssige, verdünnte, eiskalte Schwefelsäure in der desmotropen festen Form aus. Zu seiner Charakterisierung wurde es kondensiert mit Benzaldehyd: 1,4 g des Rohproduktes, 1,1 g Benzaldehyd, 0,1 g salzsaurem Methylamin und 0,2 g feingepulvertes, wasserfreies Natriumcarbonat werden innig gemischt und 2 Tage lang sich selbst überlassen. Dann wird auf Ton abgepreßt und 2,1 g feste Substanz erhalten, die aus Petroläther in derben, gelben Blättchen vom Schmelzp. 75° krystallisieren. Dieselben sind nach Analyse und Mischschmelzpunkt mit dem von E. Knoevenagel und L. Waller[1]) erhaltenen *7-Nitrostilben* identisch.

0,1210 g Subst.: 0,3315 g CO_2, 0,0565 g H_2O. — 0,1088 g Subst.: 6,20 ccm N (trocken) (22°, 735 mm).

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225,09)	Ber.	C 74,64	H 4,92	N 6,22
	Gef.	„ 74,74	„ 5,22	„ 6,37.

Das für unsere Zwecke in größerer Menge benötigte 1,4-Diphenylbutadien wurde nach der Vorschrift von R. Kuhn und A. Winterstein[2]) gewonnen.

1,4-Dinitro-1,4-diphenyl-1,3-butadien (XIX).

15 g 1-Nitro-1,4-diphenyl-1,3-butadien[3]) (XVII) werden suspendiert in 60 ccm absolutem Äther und in die stark gekühlte Suspension portionsweise unter Schütteln und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit eine ebenfalls gutgekühlte Lösung von 5,4 g Stickstofftetroxyd in 60 ccm absolutem Äther eingetragen. Wenn nach kurzer Zeit der Monitrokörper in Lösung gegangen ist, läßt man noch 12 Stunden in verschlossenem Gefäß im Eisschrank stehen. Dann werden 180 ccm gew. Äther zugegeben, die Lösung in einen Scheide-

[1]) B. 37, 4509 (1904). [2]) Helv. 11, 103 (1928).
[3]) Vgl. H. Wieland u. H. Stenzl, B. 40, 4829 (1907).

Digitized by Google

trichter gebracht, Eisstücke zugefügt und mit einer Mischung von 9 ccm konz. Ammoniak und 80 ccm Wasser durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich der Dinitrokörper in feinen gelben Krystallen ab, die erst mit Wasser und dann mit Äther gewaschen werden. Ausbeute: 10 g. Aus Eisessig, dann aus Aceton krystallisiert die Substanz in tiefgelben Prismen vom Schmelzp. 225° unter Zersetzung; sie sintern bereits ab 215°.

0,1275 g Subst.: 0,3021 g CO_2, 0,0479 g H_2O. — 0,1289 g Subst.: 11,10 ccm N (trocken) (21°, 725 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296,11)	Ber.	C 64,84	H 4,09	N 9,46
	Gef.	„ 64,80	„ 4,20	„ 9,54.

Wird das Rohprodukt des „Dinitrobutadiens" nur aus Aceton umkrystallisiert, so kann beim Einengen des Acetonfiltrates eine zweite Substanz in geringer Ausbeute isoliert werden, die nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Aceton in gelben, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 154° (unter Zersetzung) erhalten wird und den Analysen nach ein Isomeres des Dinitrobutadiens darstellt. Über die Stellung der zweiten Nitrogruppe kann vorerst nichts ausgesagt werden.

0,1221 g Subst.: 0,2911 g CO_2, 0,0473 g H_2O. — 0,1219 g Subst.: 10,40 ccm N (trocken) (17°, 727 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296,11)	Ber.	C 64,84	H 4,09	N 9,46
	Gef.	„ 65,04	„ 4,33	„ 9,60.

Das bei 225° schmelzende 1,4-Dinitro-1,4-diphenyl-1,3-butadien ist nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit einem Dinitrokörper, den H. Wieland und H. Stenzl[1]) durch Einwirkung nitroser Gase auf eine ätherische Suspension von Phenyl-cinnamenylacrylsäure erhalten haben. Die Stellung der beiden Nitrogruppen wurde von den genannten Autoren in Frage gezogen. Wir haben statt der dort verwendeten nitrosen Gase mit Stickstofftetroxyd gearbeitet und gelangten zu derselben Substanz. Vermutlich verdrängt das Stickstofftetroxyd zunächst die Carboxylgruppe, dann erfolgt eine 1,4-Addition, und daran anschließend Abspaltung eines Mols

[1]) A. 360, 314 (1908).

Digitized by Google

salpetriger Säure. Jetzt addiert sich wie bei uns an den Mononitrokörper 1 Mol. Stickstofftetroxyd in 3,4-Stellung und die anschließende Abspaltung von salpetriger Säure führt dann zu dem 1,4-Dinitrobutadien.

1,4-Dinitro-3-methoxy-1,4-diphenyl-1-butylen.

Werden 9 g des bei 225° schmelzenden „Dinitrobutadiens" in 2 Mol. Kaliummethylat (aus 2,7 g Kalium und 60 ccm Methylalkohol) bei Zimmertemperatur gelöst, mit 40 ccm Methylalkohol versetzt und in eine auf −15° abgekühlte Mischung von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser eingetragen, so scheidet sich zunächst eine feste, gelbe Substanz aus, die jedoch sehr bald verschmiert. Wird dieses halbfeste Produkt nach 12 Stunden aus der verdünnten Schwefelsäure herausgenommen und mit wenig Alkohol angerieben, scheidet sich die schwach gelbgefärbte Methoxyverbindung (Ausbeute 1,5 g) aus, die aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 142° erhalten wird.

0,1083 g Subst.: 0,2466 g CO_2, 0,0516 g H_2O. — 0,1146 g Subst.: 9,10 ccm N (trocken) (23°, 737 mm).

$C_{17}H_{16}O_5N_2$ (328,24)	Ber.	C 62,18	H 4,91	N 8,53
	Gef.	„ 62,12	„ 5,33	„ 8,88.

1-Oximino-1,4-diphenyl-3-butylen (XXIV).

5 g feinstgepulverter Mononitrokörper (XVII) werden in einem Fraktionierkolben mit 12 ccm Eisessig „Kahlbaum" übergossen und bei Gegenwart von 0,5 g Platinkatalysator bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln hydriert. Nach 35—40 Minuten ist die für 4 H-Atome berechnete Menge Wasserstoff (1000 ccm) aufgenommen und der Mononitrokörper in Lösung gegangen. Nachdem vom Katalysator abfiltriert, wird die Eisessiglösung im evakuierten Exsiccator über Ätznatron eingeengt und nach 12 Stunden der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 2,5 g. (Aus dem Filtrat krystallisiert bei weiterem Einengen ein Gemisch zweier Körper.) Aus Ligroin vom Siedep. 70—95° krystallisiert die Substanz in farblosen Krystallbüscheln vom unscharfen Schmelzp. 108—110°. Die Oximinoverbindung löst sich nicht in wäßriger Natronlauge. Dieses Verhalten steht im Einklang nach den Untersuchungen von

Digitized by Google

P. Pfeiffer[1]) mit der Alkaliunlöslichkeit ähnlich gebauter Oxime. Die Umlagerung des Oxims läßt sich weder mit Beckmannscher Mischung durchführen, noch gelingt es, die Benzol- bzw. p-Toluolsulfoester herzustellen, da in beiden Fällen ein unerquickliches Harz resultiert. Auffallend stabil ist die Oximinogruppe dieses Butylens gegen 20-proc. Schwefelsäure. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen war nur ein geringer Teil der Substanz hydrolysiert, das auftretende Hydroxylamin ließ sich durch seine reduzierende Wirkung nachweisen; der weitaus größte Teil blieb unverändert.

0,1185 g Subst.: 0,3538 g CO_2, 0,0650 g H_2O. — 0,1049 g Subst.: 5,51 ccm N (trocken) (17°, 736 mm).

$C_{16}H_{15}NO$ (237,12)	Ber.	C 80,97	H 6,37	N 5,91
	Gef.	„ 80,91	„ 6,18	„ 5,97.

1-Oximino-4-nitro-1,4-diphenyl-3-butylen (XXIII).

Werden 15 g feinstgepulverter Dinitrokörper XIX in einem Fraktionierkolben mit 50 ccm Eisessig „Kahlbaum" übergossen und bei Gegenwart von 1,5 g Platinkatalysator, bei Zimmertemperatur unter Schütteln hydriert, so sind die für 6 H-Atome (theoretisch sind nur 4 erforderlich, allein dann läßt sich die Substanz nicht isolieren) berechnete Menge Wasserstoff (3750 ccm) nach 70 Minuten aufgenommen und der Dinitrokörper in Lösung gegangen. Wird jetzt vom Katalysator abfiltriert und bei einem Druck von 11 mm der Eisessig bis auf 20 ccm entfernt, so haben sich nach 12 Stunden aus der eingeengten Lösung 2,5 g Substanz ausgeschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol in Gestalt derber, strohgelber Blättchen, vom Schmelzp. 107° erhalten werden. Wird der Eisessig des Filtrats auf dem Wasserbad völlig abgedampft und der ölige Rückstand mit wenig Alkohol angerieben, so erstarrt die Masse zu einem Brei von Krystallen. Nach dem Ab-

[1]) J. pr. 108, 341 (1924).

Digitized by Google

saugen und Trocknen 3,5 g. Aus viel Alkohol krystallisiert dieses Oxim in derben honiggelben Prismen (deren Abstrich auf Ton farblos) von Schmelzp. 128°, der auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren nicht mehr steigt. Den Analysen nach handelt es sich bei den Substanzen vom Schmelzp. 107° als auch 128° um stereoisomere Oxime, die die gleiche empirische Zusammensetzung haben wie ein bei 130° schmelzendes Oxim, das später als Nebenprodukt erwähnt wird. Letzteres gibt mit dem vom Schmelzp. 128° vermischt eine Schmelzpunktsdepression von 6°.

Auch bei diesen Oximen ist die Oximinogruppe äußerst schwer hydrolysierbar. So wurde z. B. das bei 128° schmelzende Oxim 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung gekocht, und obwohl ammoniakalische Silberlösung bis zum Silberspiegel reduziert wurde, war die Hauptmenge des Oxims unverändert geblieben.

0,1080 g Subst. (107°): 0,2709 g CO_2, 0,0491 g H_2O. — 0,1198 g Subst. (128°): 0,3004 g CO_2, 0,0529 g H_2O. — 0,1216 g Subst.: 10,40 ccm N (trocken) (12°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$ (282,12)	Ber.	C 68,10	H 5,0	N 9,9
(107°)	Gef.	„ 68,43	„ 5,09	
(128°)	„	„ 68,40	„ 4,95	„ 9,97.

Acetat des 1-Oximino-4-amino-1,4-diphenyl-3-butylens (XX).

Suspendiert man 6 g Dinitrokörper (XIX) in äußerst fein verteiltem Zustande in 12 ccm Eisessig „Kahlbaum" in einem kleinen Fraktionierkolben und hydriert bei Zimmertemperatur und Gegenwart von 1 g Platinkatalysator, so ist die für 8 H-Atome berechnete Menge Wasserstoff (2040 ccm) nach 2 Stunden aufgenommen. Wird jetzt nach dem Absaugen vom Katalysator im evakuierten Exsiccator der Eisessig entfernt, so hinterbleibt eine mit etwas Öl durchdrängte feste Masse, die mit wenig Benzol angerieben wird. Der ungelöste Anteil wird abgesaugt, getrocknet (3 g), zunächst aus wenig abs. Alkohol und dann aus Wasser, dem einige Tropfen Eisessig und Alkohol zugesetzt sind, umkrystallisiert. Dabei erhält man das Acetat in schwach strohgelben Krystall-

Digitized by Google

büscheln vom Schmelzp. 146—147° (unter Zersetzung). Der Abstrich auf Ton ist farblos.

0,1274 g Subst.: 0,3256 g CO_2, 0,0771 g H_2O. — 0,1181 g Subst.: 0,2992 g CO_2, 0,0690 g H_2O. — 0,1098 g Subst.: 8,9 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312,17)	Ber.	C 69,20	H 6,40	N 9,00
	Gef.	„ 69,73, 69,12	„ 6,77, 6,54	„ 9,22.

Wird der Benzolauszug auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, von einer kleinen Verunreinigung filtriert, der Äther mit verdünnter Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, so hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Äthers eine Krystallmasse (1,6 g), die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen, derben Prismen vom Schmelzp. 130° erhalten werden. Den Analysen zufolge handelt es sich auch hier um ein *1-Oximino-4-nitro-1,4-diphenyl-3-butylen.*

0,1164 g Subst.: 0,2903 g CO_2, 0,0528 g H_2O. — 0,1060 g Subst.: 0,2666 g CO_2, 0,0483 g H_2O. — 0,1192 g Subst.: 10,85 ccm N (trocken) (17°, 725 mm). — 0,1062 g Subst.: 9,5 ccm N (trocken) (19°, 732 mm).

	$C_{16}H_{14}O_3N_2$ (282,12)			
Ber.	C 68,10	H 5,00	N 9,90	
Gef.	„ 68,04, 68,30	„ 5,06, 5,09	„ 10,10, 10,07.	

1-Oximino-4-amino-1,4-diphenyl-3-butylen (XX).

5 g des bei 146—147° schmelzenden Acetats werden in 30 ccm Wasser und einigen Tropfen Alkohol heiß gelöst, auf 40° abgekühlt und mit Ammoniak gerade alkalisch gemacht. Das sich ausscheidende Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Nach dem Absaugen, Abpressen auf Ton und Trocknen (4 g) wird die Base aus Ligroin vom Siedep. 75—95°, dem wenig Benzol zugesetzt ist, umkrystallisiert und in Gestalt von farblosen, lanzettenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 95° erhalten. Die Base ist unlöslich in wäßriger Natronlauge, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

0,1086 g Subst.: 0,3045 g CO_2, 0,0643 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 0,3385 g CO_2, 0,0710 g H_2O. — 0,1017 g Subst.: 10,20 ccm N (trocken) (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252,14)	Ber.	C 76,20	H 6,30	N 11,10
	Gef.	„ 76,35, 76,32	„ 6,62, 6,56	„ 11,37.

Digitized by Google

Wird die vorausstehende Base unter gelindem Erwärmen in Essigsäureanhydrid gelöst, krystallisiert sofort die Acetylverbindung aus. Nach dem Umlösen aus verdünnter Essigsäure: farblose, kleine Nadeln vom Schmelzp. 203°.

0,1226 g Subst.: 0,3314 g CO_2, 0,0697 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294,15)	Ber.	C 73,50	H 6,10
	Gef.	„ 73,75	„ 6,36.

2,5-Diphenyl-pyrrol (XXII).

Werden 3 g der Base vom Schmelzp. 95° mit einer Mischung von 60 ccm Wasser und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (5 n-) am Rückflußkühler unter Ausschluß des Luftsauerstoffs erhitzt, so haben sich im Verlauf von 48 Stunden aus der ursprünglich klaren Lösung 0,5 g schwach blau gefärbte Kryställchen ausgeschieden. Nach dem Verreiben auf Ton wird die Substanz ziemlich entfärbt und beim Umkrystallisieren aus wenig Eisessig mit Tierkohle in farblosen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 143° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach J. Baumann[1]) hergestellten Vergleichspräparat ergab keine Depression.

4,000 mg Subst.: 12,87 mg CO_2, 2,18 mg H_2O.

$C_{16}H_{13}N$ (219,10)	Ber.	C 87,67	H 5,94
	Gef.	„ 87,75	„ 6,10.

[1]) B. 20, 1490 (1887).

Digitized by Google

Über komplexe Cyanide. IV.

Schwermetallverbindungen der Chrom-(III)-cyanwasserstoffsäure;

von *Hans Reihlen* und *Friedrich Kraut.*

(Aus den Chem. Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universität Tübingen.)

[Eingelaufen am 14. Januar 1930.]

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich, entgegen dem ersten Eindruck, die Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure in neutraler und ammoniakalischer Lösung gegenüber Schwermetallen durchaus analog der Eisen (III)- und Kobalt (III)-cyanwasserstoffsäure verhält. Ein Unterschied ist nur insoweit vorhanden, als bei der Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure die Beständigkeit der auch hier entstehenden mehrkernigen Komplexe viel kleiner, mit anderen Worten die Neigung zur Bildung echter Salze viel größer ist, als bei anderen Hexacyanosäuren.

Gemeinsam mit W. Zimmermann[1]) und U. v. Kummer[2]) habe ich in den letzten Jahren gezeigt, daß das Berliner Blau und die schwer löslichen charakteristischen Fällungen, die die Hexacyanosäuren mit Schwermetallen bilden, nicht einfache Salze dieser Säuren sind, sondern daß hier komplizierte Verbindungen vorliegen, die zu der Klasse der mehrkernigen Komplexe gehören, denen ein gemeinsames sehr einfaches Aufbauprinzip zugrunde liegt.

Trifft ein Schwermetallion mit einem Hexacyanometallion, z. B. $[FeCy_6]$, zusammen, so bildet sich ein zweikerniger Komplex, der, je nach der Wertigkeit der angewandten Metalle, ein zwei- oder einbasisches Anion oder ein Nichtelektrolyt ist (I; II und III).

I $[Fe^{II}Cy_6Zn^{II}]K_2$ II $[Fe^{III}Cy_6Cd^{II}]K$ III $[Fe^{III}Cy_6Fe^{III}]$.

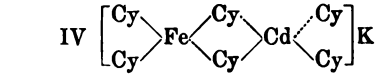
[1]) A. **451**, 75 (1926); A. **475**, 101 (1929).
[2]) A. **469**, 30 (1929).

Digitized by Google

Derartige Komplexe bezeichnen wir als Individualgruppen.

Die sechs Cyanreste sind gleichmäßig an beide Schwermetallatome gebunden, die dadurch beide koordinativ vierwertig werden, wie es Formel IV zeigt.

Die Alkalisalze der Individualgruppen können natürlich mit Schwermetallsalzen weiter reagieren, aber auch hier tritt keineswegs ein einfacher Ersatz des Alkalis durch Schwermetallionen ein, sonst müßten wir aus I V, aus II VI erhalten.

IV  V $[Fe^{II}Cy_6Zn]Zn$ VI $[Fe^{III}Cy_6Cd]_2Cd$.

Tatsächlich erhalten wir, wenn wir auf Eisen (II)- bzw. Eisen (III)-cyankalium die äquivalente Menge von Zink- bzw. Cadmiumsalz in der Wärme einwirken lassen, nicht die einfachen Verbindungen V und VI, sondern alkalihaltige Körper von ganz bestimmter Zusammensetzung, nämlich:

$$K_2Zn_3(Fe^{II}Cy_6)_2 \quad \text{und} \quad KCd_4(Fe^{III}Cy_6)_3.$$

Die einfachste Vorstellung, die wir uns von diesen komplizierten Körpern machen können, ist die, daß wir sagen, auch hier ist nur das Alkali ionogen gebunden. Man kommt so zu den Formeln VII und VIII.

VII $K_2[(ZnCy_6Fe^{II})_2Zn]$ VIII $K[(CdCy_6Fe^{III})_3Cd]$.

Mit anderen Worten: Es ist ein neuer Komplex dadurch entstanden, daß sich zwei oder drei Individualgruppen symmetrisch an ein Zink- bzw. an ein Cadmiumatom angelagert haben.

Daß nicht die Salzbildung, sondern die Anlagerung das Wesentliche ist, erkennen wir besonders klar daran, daß es gelungen ist, auch mit der Individualgruppe III, die als Nichtelektrolyt überhaupt nicht zur Salzbildung befähigt ist, ein derartiges Anlagerungsprodukt IX

IX $\left[(Fe^{III}Cy_6Fe^{III})_2Fe\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}SCN\right] + 30H_2O$

an basisches Eisen (III)-rhodanid zu fassen.

Digitized by Google

Daß die Individualgruppe III selbst nicht etwa das Eisen (III)-salz der Eisen (III)-cyanwasserstoffsäure ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß trotz seiner Unlöslichkeit die Bildung des Körpers aus $Fe(NO_3)_3$ und K_3FeCy_6 so langsam erfolgt, daß er bis vor kurzem[1]) der Beobachtung überhaupt entgangen ist.

Wir haben viele vergebliche Versuche unternommen, um drei Moleküle Ferri-Ferricyanid (III) an 1 Molekül Ferrisalz anzulagern, um so eine Verbindung vom Typus X zu erhalten,

X $[(Fe^{III}Cy_6Fe^{III})_3Fe^{III}]Cl_3$; $(NO_3)_3$ usw.

und so das ideale Analogon zu den Verbindungen vom Typus VIII zu schaffen.

Die Aussichten auf Erfolg waren freilich von vornherein gering, weil die Löslichkeitsunterschiede der Komponenten, hier Fe_2Cy_6 und $FeCl_3$, sehr groß sind. Bei Verbindungen vom Typus VIII liegen die Verhältnisse viel günstiger, weil der Zerfall nach (1)

(1) $K[(CdCy_6Fe^{III})_3Cd] = Cd[Fe^{III}Cy_6Cd]_2 + K[Fe^{III}Cy_6Cd]$

zu Verbindungen von ähnlicher Löslichkeit führen würde.

Die eigentliche Beweisführung für die Vielkernigkeit dieser Komplexe und ihren Bau im Sinn unserer Formeln erfolgt durch den Abbau der Cadmium-, Zink-, Kobalt-, Nickel- und Kupferverbindungen vom Typus VIII mit Ammoniak. Der Leitgedanke ist dabei: „In einem Ammoniakat ist die Zahl der ionogen gebundenen ammoniakatbildenden Schwermetallatome gleich oder kleiner als die Zahl der angelagerten Ammoniakmoleküle, dividiert durch die Koordinationszahl des Schwermetallatoms."

Geht z. B. die Verbindung $(CrCy_6)_2Cd_3 + aq$ beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak und viel Ammonnitrat über in $(CrCy_6)_2Cd_3 + 6NH_3 + 2H_2O$, so beweist das, da die Koordinationszahl des Cadmiums gegen Ammoniak unter den gegebenen Konzentrationsbedingungen 6 ist, daß höchstens eines der drei Cadmiumatome ionogen gebunden ist. Die einfachste Formulierung ist somit XI, das Hexammin-Cadmiumsalz der Individualgruppe.

XI $[CrCy_6Cd]_2[Cd(NH_3)_6] + 2H_2O$ XII $[CrCy_6Ni]_2[Ni(NH_3)_4]$.

[1]) A. 469, 40 (1929).

Digitized by Google

Über Schwefelsäure verliert der Körper sein Krystallwasser und 2 Mol Ammoniak, indem er in das entsprechende Tetramminsalz übergeht.

Die entsprechende Hexammin–Nickelverbindung enthält 12 Mol Krystallwasser und geht über Schwefelsäure ebenfalls in das wasserfreie Tetramminsalz XII über.

Soweit verhält sich das Chrom (III)-cyan–Cadmium ganz analog dem Eisen (III)-cyan–Cadmium.

Ein sehr auffälliger Unterschied tritt aber sofort zutage, wenn man die Ammoniak- und die Hydroxylionen-Konzentration, letzteres besonders durch Verminderung oder Weglassen des Ammonsalzzusatzes, steigert. Bei den Eisen (III)- und Kobalt (III)-cyan–Cadmium-Verbindungen führt dies nicht zu einer Steigerung der Ammoniakaufnahme; d. h. die Individualgruppe wird hier auch durch konz. Ammoniak nicht aufgespalten. Bei den Chrom (III)-cyaniden ist die Individualgruppe viel weniger widerstandsfähig, und wir erhalten, je nach den Konzentrationsbedingungen leicht das Tetrammin- und Hexammin–Cd-salz der Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure XIII.

XIII $[CrCy_6]_2[Cd(NH_3)_4]_3 + 1\,H_2O$.

Die Bildung des Hexamminsalzes wird durch Ammonsalzzusatz begünstigt.

Das von den übrigen Hexacyanosäuren erheblich abweichende Verhalten der Chrom (III)-cyanverbindungen beruht also nicht auf einem grundsätzlich anderen Aufbau, sondern lediglich auf einer viel geringeren Beständigkeit der Individualgruppe.

Allerdings sind diese echten Salze der Chromcyanwasserstoffsäure recht unbeständig und gehen unter Ammoniakabgabe leicht in das Tetramminsalz der Individualgruppe über (2).

(2) $[CrCy_6]_2[Cd(NH_3)_4]_3 = [CrCy_6Cd]_2[Cd(NH_3)_4] + 8\,NH_3$.

Der Beweis dafür, daß eine Cr (III)-Cy_6-Gruppe mehr als ein Cadmiumatom in nichtionogener Bindung anzulagern vermag, wird, wie früher bei der Eisen (III)- und Kobalt (III)-

Digitized by Google

Cy_6-Gruppe durch Darstellung einer basischen Cadmium-Verbindung aus ammoniakalischer Lösung geführt.

Läßt man nämlich überschüssiges Cadmiumsalz in mäßig konz. Ammoniak (< 2,5 n.) auf $[CrCy_6]K_3$ einwirken, so erhält man eine gut krystallisierte Verbindung von der Zusammensetzung $(CrCy_6)_3Cd_7(OH)_5 + 12\,NH_3 + H_2O$.

An der Einheitlichkeit der Verbindung ist nicht zu zweifeln, da ihre Zusammensetzung in ziemlich weiten Grenzen von den Konzentrationsverhältnissen der Mutterlauge unabhängig ist.

Da ferner nur 12 Mol[1]) Ammoniak aufgenommen werden, können von den 7 Cadmiumatomen nur drei kationisch als $[Cd(NH_3)_4]$ gebunden sein.

3 Chrom- und 4 Cadmiumatome bilden somit das Anion. Das Anion muß also die Zusammensetzung

$$[Cr_3Cy_{18}Cd_4(OH)_5H_2O]$$

haben, womit sich unter Zugrundelegung der Individualgruppe ohne weiteres die Formel XIV ergibt.

XIV $\quad[((OH)_2CdCy_6Cr)_2Cd(CrCy_6CdOHOH_2)][Cd(NH_3)_4]_3$.

Setzt man die Cadmium-Konzentration herab (Cr : Cd = 1 : 2—1,5), so entsteht die Verbindung XV.

XV $\quad[((HO)_2CdCy_6Cr)_3Cd][Cd(NH_3)_4]_2(NH_4)_3 + 2H_2O$.

In Formel XIV ist das Anion sechsbasisch, in XV dagegen siebenbasisch. Der Grund ist leicht einzusehen, wenn man die Reaktionsgleichungen 3 und 4 betrachtet.

(3) $\quad\begin{cases} 3K_3[CrCy_6] + 7Cd(NO_3)_2 + 6H_2O + 17NH_3 \\ = [(HO)_5H_2OCr_3Cy_{18}Cd_4][Cd(NH_3)_4]_3 + 9KNO_3 + 5NH_4NO_3. \end{cases}$

(4) $\quad\begin{cases} 3K_3[CrCy_6] + 6Cd(NO_3)_2 + 6H_2O + 11NH_3 \\ = [(HO)_6Cr_3Cy_{18}Cd_4][Cd(NH_3)_4]_2(NH_4)_3 + 9KNO_3 + 3NH_4NO_3. \end{cases}$

Man sieht sofort, daß eine Herabsetzung der angewandten $Cd(NO_3)_2$-Menge um $^1/_7$ (14,3 Proc.) eine Verminderung der so entstehenden NH_4NO_3-Menge um $^2/_5$, also

[1]) Genauer 11,8—11,6 Mol NH_3; die Darstellung der völlig reinen Verbindung scheiterte an der großen Löslichkeit in starker ammoniakalischer Lösung. Siehe Versuchsteil.

Digitized by Google

40 Proc. zur Folge hat. Natürlich steigt dadurch unter sonst gleichen Verhältnissen die Konzentration der freien OH-Ionen, und die Bedingungen für die Bildung des stärker basischen Anions sind gegeben.

Ein ganz entsprechendes Salz des sechsbasischen Anions mit Zink statt Cadmium (XVI) erhält man, wenn man „gewöhnliches" Zink–Chrom (III)-cyanid in verdünntem Ammoniak löst und den größten Teil des überschüssigen Ammoniaks im Schwefelsäure-Exsiccator entfernt.

XVI $[(HO.H_2OZnCy_6Cr)Zn(CrCy_6Zn(OH)_3)_2][Zn(NH_3)_4]_3(NH_4)_2$.

Auch hier bilden 3 Chrom- und 4 Zink-Atome das siebenkernige Anion.

Da Ammoniak auf alle derartigen Komplexe abbauend wirkt, folgt zwangsweise, daß den aus nichtammoniakalischer, neutraler oder saurer[1]) Lösung entstehenden „gewöhnlichen" Schwermetallfällungen der Hexacyanometallsäuren entweder dasselbe oder ein noch höher komplexes Anion zugrunde liegt. Nur die OH-Gruppen werden unter dem Einfluß der höheren Wasserstoffionen-Konzentration natürlich in Aquogruppen übergehen. Ob diese als solche im Komplex bleiben oder abgespalten werden und nur noch als Krystallwasser fungieren, konnten wir nicht entscheiden und formulieren deshalb ohne komplex gebundenes Wasser als XVII.

XVII $[(CdCy_6Cr)_3Cd]K + 19\,H_2O$ XVIII $[(CdCy_6Cr)_3Cd]_2Cd$ + aq.[2])

Die Löslichkeiten des Kalium- und Cadmiumsalzes dieses siebenkernigen Anions sind nicht sehr verschieden, so daß meist Gemische dieser beiden Salze als stabile Endprodukte entstehen, wenn man überschüssiges Cadmiumsalz auf Chrom (III)-, Eisen (III)- oder Kobalt (III)-cyankalium einwirken läßt.

Setzt man äquivalente Mengen, also Cr(Fe) : Cd = 2 : 3

---

[1]) Bei den Cr-Verbindungen tritt im Gegensatz zu denen des Eisen (III) und Kobalt (III) allerdings bald Zersetzung unter HCN-Entwicklung ein.

[2]) Die Analyse ergibt 72—73 H_2O entsprechend 12 H_2O pro $(CrCy_6)$.

Digitized by Google

in der Hitze um, so erhält man die Kaliumsalze vom Typus XVII nahezu[1]) analysenrein.

Das erscheint zunächst unwahrscheinlich, wird aber ohne weiteres verständlich, wenn man die Reaktionsgleichung (5) betrachtet.

(5) $6\,K_3[CrCy_6] + 9\,CdCl_2 = 2\,[Cr_3Cy_{18}Cd_4]K + 16\,KCl + CdCl_2$.

Man sieht, daß in der Mutterlauge die Kaliumionenkonzentration 16 mal größer als die Cadmiumionenkonzentration ist. Natürlich wird nach dem Massenwirkungsgesetz dadurch die Ausfällung des Kaliumsalzes gegenüber der des Cadmiumsalzes sehr begünstigt. Man sieht ferner, daß man einen ganz enormen Überschuß, nämlich 42,5—50 Mole[2]) Cadmiumsalz pro Mol $K_3[CrCy_6]$ anwenden müßte, um das Verhältnis von Cadmium : Kalium in der Mutterlauge umzukehren, also in 16 : 1 zu verwandeln. Es ist also keineswegs wunderbar, daß man auch bei Anwendung eines „großen" Überschusses von Cadmium keine alkalifreien Niederschläge erhält. Sehr viel bequemer kommt man zu dem alkalifreien Salz XVIII, wenn man den alkalihaltigen Bodenkörper von der Mutterlauge trennt und mit Cadmiumsalzlösung schüttelt.

Interessant dagegen ist, daß eine mäßige Herabsetzung der Cadmiummenge, durch die das Konzentrationsverhältnis in der Mutterlauge natürlich sehr stark beeinflußt wird, nicht zu alkalireicheren Verbindungen führt. Kobalt, Nickel und Kupfer verhalten sich ganz analog dem Cadmium.

All das ist kaum anders als dadurch zu erklären, daß auch in der neutralen Lösung 4 Cadmium- usw.-Atome an 3 CrCy-Gruppen *nichtionogen* gebunden werden.

Der Grund, warum diese Verhältnisse nicht schon früher erkannt wurden, liegt darin, daß der stabile siebenkernige Komplex bei der Vereinigung der Lösung von Hexacyano- und Schwermetallsalz nicht sofort, sondern erst nach längerem Erhitzen entsteht.

Nimmt man die Fällung in der Kälte vor und arbeitet die Niederschläge sofort auf, so erhält man stets alkaliärmere Niederschläge, die offenbar neben den stabilen Salzen XVII und XVIII noch das Kalium- und Cadmiumsalz der Individualgruppe enthalten, so daß keinerlei Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist.

---

[1]) Cr : Cd wird genau als 3 : 4 gefunden, dagegen etwas zu wenig Kalium und Cyan, weil beim Erhitzen etwas Cyankalium hydrolytisch abgespalten wird.

[2]) Je nachdem man als Bodenkörper XVII oder XVIII annimmt.

Digitized by Google

Die Umlagerung erfolgt auf dem Wasserbad bei den Chromverbindungen verhältnismäßig schnell, bei den Eisen- und Kobaltverbindungen dagegen ziemlich langsam.

Wir berichten darüber ausführlich in der folgenden Abhandlung.

Versuche.

Die Trennung der nicht krystallinen Niederschläge von der Mutterlauge geschah wie früher[1]) durch Zentrifugieren und Abpressen unter hohem Druck.

Zur Bestimmung der Metalle wurde die Substanz in 100 ccm 2 n-Salzsäure bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs gekocht. Bei eisenhaltigen Verbindungen wurde mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen.

Cd und Cu wurden in mineralsaurer, Zn und Ni in essigsaurer Lösung mit H_2S gefällt. CdS wurde dann in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht, bei 500° im elektrischen Ofen geglüht und als $CdSO_4$ gewonnen. Co, das nach der Bariumcarbonatmethode von Cr getrennt werden mußte, kam ebenfalls als Sulfat zur Wägung.

Das Cr wurde zur Trennung von Alkali aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoffällung mit NH_3 umgefällt und nach Glühen im Wasserstoffstrom als Cr_2O_3, das Alkali als Sulfat gewogen.

Bei Cr-Fe-Alkali-Verbindungen wurden nach dem Aufschluß Cr und Fe zur Trennung von Alkali gemeinsam mit NH_3 mehrmals umgefällt; die Hydroxyde in HCl gelöst, zweimal mit Brom und Natronlauge oxydiert, das $Fe(OH)_3$ schließlich mit NH_3 umgefällt, das Chromat mit schwefliger Säure reduziert und nach zweimaligem Umfällen mit NH_3 als Cr_2O_3 gewogen.

Gesamtstickstoff bei Fe-Ni- und Cu-Verbindungen nach Pregl; die an sich so gute Methode von Ter Meulen liefert etwas zu niedrige Werte; wahrscheinlich entsteht dabei ein schwer zersetzliches Cr-Nitrid, wie es schon Kaiser[2]) beim Glühen von Chrom (III)-cyankalium im Wasserstoffstrom beobachtet hat.

Bei Cd- und Zn-Verbindungen konnte die Blausäure mit Phosphorsäure[3]) überdestilliert und mit Silbernitrat titriert werden.

In derselben Portion wurde dann durch Destillation mit NaOH das NH_3 bestimmt.

Die Wasserabgabe wurde, wenn nichts anderes angegeben, stets m Schwefelsäure-Exsiccator bei 2 mm Druck und Zimmertemperatur untersucht.

---

[1]) A. 475, 110 (1921). [2]) A. 3, 168 (1863—64).

[3]) Milbauer, Fr. 42, 81 (1903) schlägt Destillation mit Kaliumbisulfat vor.

Digitized by Google

Basisches Eisen (III)-cyanid-rhodanid (IX).

5,6 g Eisen (III)-cyannatrium in 45 ccm Wasser werden zu 120 (180) ccm $^n/_1$-Fe(III)-rhodanid-Lösung (aus Eisen(III)-perchlorat und Kaliumrhodanid) gegeben. $Fe : FeCy_6 = 2(3) : 1$. Der Körper fällt sofort als tiefblauschwarzes unlösliches Pulver aus.

1,1045 g Subst.: 0,3628 g Fe_2O_3, 0,0210 g Na_2SO_4. — 1.0920 g Subst.: 0,2117 g $BaSO_4$. — 6,742 mg Subst.: 0,897 (751 mm, 22,5°) ccm N_2. — 0,8175 g Subst.: 0,3555 g H_2O.

$Fe_5C_{18}N_{18}OS + 30H_2O$ (1206)	Ber.	Fe 23,15	N 15,1	S 2,66	H_2O 44,82
	Gef.	„ 23,0	„ 15,2	„ 2,66	„ 43,5 .

Chrom (III)-cyankalium.[1])

Die große Löslichkeit des Salzes erschwert seine Reinigung. Es ist deshalb notwendig, von reinsten Ausgangsmaterialien auszugehen. 33 g Chromsäureanhydrid (SO_4-frei) ($^1/_3$ Mol) werden mit 66 g Eisessig und, nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung, mit 15 ccm Alkohol gekocht, stark eingedampft und das so entstehende schwach basische Chrom (III)-acetat[2]) in 200 ccm Wasser gelöst. Die siedende Lösung wird in kleinen Portionen zu einer heißen Lösung von 200 g (3 Mol) reinstem Kaliumcyanid in 400 ccm H_2O gegeben.

Die tiefrote, klare[3]) Lösung wird auf 500 ccm eingeengt, filtriert und bei 0° zur Krystallisation gebracht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der 1,3 fachen Menge Wasser ist das blaßgelbe Salz rein.

0,4715 g Subst.: 0,1109 g Cr_2O_3, 0,3783 g K_2SO_4. — 0,3662 g Subst.: 33,63 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$CrK_3C_6N_6$ (325,3)	Ber.	Cr 15,98	K 36,06	CN 47,96	
	Gef.	„ 16,1	„ 36,0	„ 47,8 .	

Hexammin-Cadmiumsalz der Individualgruppe XI.

Dieses Salz entsteht stets, wenn man in schwach ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von viel Ammonsalz $CrCy_6$- und Cadmiumionen aufeinander einwirken läßt. Völlig rein erhält man es wie folgt:

6,5 g K_3CrCy_6 (0,02 Mol) werden mit 7,0 g NH_4ClO_4 in das Ammoniumsalz übergeführt und mit der berechneten

---

[1]) Christensen, J. pr. [2] 31, 163 (1885).

[2]) Weinland und Büttner, Z. a. Ch. 75, 329 (1912). Das käufliche Chrom (III)-acetat enthält viel Sulfat und ist deshalb hier nicht brauchbar.

[3]) Wird die Lösung schwarzbraun und schmierig, so war das Cyankalium nicht rein.

Digitized by Google

Menge (0,03 Mol) Cd-Salz gefällt. Der Niederschlag wird zusammen mit 15 g NH_4NO_3 in 28 ccm Wasser eingetragen und mit 15 ccm 10 n-NH_3 versetzt. Die zunächst an NH_3 3,5 n-Lösung gibt im Schwefelsäureexsiccator fast ihr gesamtes Ammoniak ab, und man erhält den Körper in kleinen gelben Krystallen.

0,9927 g Subst.: 0,1693 g Cr_2O_3, 0,6954 g $CdSO_4$, 0,0010 g K_2SO_4. — 0,2908 g Subst.: 19,17 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$, 20,3 ccm $^n/_{10}$-HCl. — 0,8365 g Subst.: 240 Std. über H_2SO_4: 0,0660 g Verlust. — 0,3402 g getrocknete Substanz: — 16,06 ccm $^n/_{10}$-HCl.

$Cr_2Cd_3C_{12}N_{18}H_{18} + 2H_2O$ (891,4)

Ber.	Cr 11,66	Cd 37,83	CN 35,0	NH_3 11,47	Verl. 7,85
Gef.	„ 11,7	„ 37,8	„ 34,7	„ 11,9	„ 7,9 .

Getrocknete Substanz (Tetramminsalz der Individualgruppe) NH_3 ber.: 8,28, gef.: 8,04.

Setzt man weniger Ammonsalz zu, so erhält man interessanterweise ammoniakreichere Bodenkörper, die höchst wahrscheinlich Gemische des Cadmium-hexamminsalzes der Individualgruppe mit dem der Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure sind. Nimmt man bei obigem Ansatz z. B. 10 statt 15 g Ammonnitrat, so stimmen die Analysen auf folgendes Gemisch:

$7[CrCy_6Cd]_2\,[Cd(NH_3)_6] + [CrCy_6]_2\,[Cd(NH_3)_6]_3 + 6H_2O$

Ber.	Cr 11,62	Cd 37,70	CN 34,89	NH_3 14,28
Gef.	„ 11,8	„ 37,6	„ 34,6	„ 14,5 .

Hexammin- und Tetrammin-Nickelsalz der Chrom(III)-Nickel-Individualgruppe (XII).

6,5 g K_3CrCy_6 werden in 30 ccm Wasser mit 7,0 g NH_4ClO_4 in das Ammoniumsalz übergeführt, das Filtrat, zu 135 ccm mit Wasser aufgefüllt, zu einer Mischung von 50 ccm 2 n-$Ni(NO_3)_2$-Lösung in 46 ccm 10 n-NH_3 gegeben. Die Lösung ist so 2,0 n an NH_3 und enthält Ammonnitrat. Cr : Ni = 1 : 2,5.

Aus der intensiv blauen Mutterlauge scheidet sich das Salz sofort in braun-grünen Krystallen ab.

0,5441 g Subst.: 0,0919 g Cr_2O_3, 0,5238 g Ni Dim. — 3,975 mg Subst.: 0,947 ccm N_2 (21°, 756 mm). — 4,117 mg getrocknete Subst.: 1,233 ccm N_2 (23°, 750 mm).

$Cr_2Ni_3C_{12}N_{18}H_{18} + 12H_2O$ (910)

Ber.	Cr 11,42	Ni 19,32	N 27,70
Gef.	„ 11,56	„ 19,6	„ 27,5 .

Digitized by Google

Im Exsiccator geht die Substanz durch Abgabe von Ammoniak und Wasser in das Tetramminsalz der Individualgruppe über.

$Cr_2Ni_3C_{12}N_{16}H_{12}$ (660) Ber. N 34,0 Gef. N 34,1.

Tetrammin–Cadmiumsalz der Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure (XIII).

9,75 g (0,03 Mol) K_3CrCy_6 werden mit 10,57 g Ammoniumperchlorat in 45 ccm Wasser in das Ammoniumsalz übergeführt, vom $KClO_4$ abfiltriert, das Filtrat mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 45 ccm 2 n-$CdSO_4$-Lösung gefällt.

Der Niederschlag von alkalifreiem Cd–Cr–Cyanid wird abgepreßt und mit einer, zur Lösung nicht ausreichenden Menge von konz. (12,5 n) Ammoniak bei Zimmertemperatur geschüttelt.

Bei 0° scheidet die filtrierte Lösung das Salz in großen hellgelben Prismen aus.

1,0761 g Subst.: 0,1680 g Cr_2O_3, 0,6889 g $CdSO_4$; 0,0011 g K_2SO_4. — 0,3668 g Subst.: 22,31 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$, 44,34 ccm $^n/_{10}$-HCl. — 1,3599 g Subst.: nach 6 Tagen über H_2SO_4 0,2195 g NH_3+H_2O Verlust.

$Cr_2Cd_3C_{12}N_{24}H_{36} + H_2O$ (975,5)

Ber.	Cr	10,66	Cd	34,57	CN	31,99	NH_3 20,94
Gef.	„	10,7	„	34,5	„	31,6	„ 20,6.

Durch Abgabe von 1 H_2O und 8 NH_3 geht die Substanz im Exsiccator nach Gleichung (2) auf S. 222 in das Tetramminsalz der Individualgruppe über.

Gewichtsverlust Ber. 15,8 Gef. 16,1.

Gemische aus Hexammin- und Tetramminsalz der Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure (zu XIII).

Man geht wie beim Tetramminsalz vor, löst aber das alkalifreie Cadmium–Chrom (III)-cyanid in 75 ccm konz. Ammoniak und leitet unter Kühlung auf − 15° Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, und erhält so in reichlicher Menge hellgelbe Krystalle, die nach der Analyse ein Gemisch von 3 Mol Hexammin- und 2 Mol Tetramminsalz (XIII) + 12 H_2O darstellen.

Ber.	Cr	9,78	Cd	31,74	CN	29,38	NH_3 25,01
Gef.	„	9,6	„	31,8	„	28,8	„ 24,4.

Digitized by Google

Da sich in wäßriger Lösung bei Atmosphärendruck die Ammoniakkonzentration nicht weiter steigern läßt, ist man zur Darstellung des reinen Hexamminsalzes auf die Einwirkung von Ammoniakgas auf die trockene Substanz angewiesen.

Gemische von Tetrammin- und Hexamminsalz erhält man auch, bei Gegenwart von Ammonsulfat, wenn man die Ammoniakkonzentration auf 3—4 normal herabsetzt, gleichgültig ob man nur die berechnete Menge oder einen Überschuß an Cadmiumsalz anwendet.

6,5 g (0,02 Mol) K_3CrCy_6 werden in 30 g Wasser gelöst und in das Ammoniumsalz übergeführt, die filtrierte Lösung mit 20 ccm 4 n-$CdSO_4$-Lösung (0,04 Mol) und 30,4 ccm 10 n-NH_3 versetzt. Die Lösung ist so 3,9 n an NH_3 und enthält 4 g (0,03 Mol) $(NH_4)_2SO_4$ (entstanden aus $CdSO_4$ und $(NH_4)_3CrCy_6$). Bei 0° krystallisiert ein Gemisch von

$$3\,[CrCy_6]_2\,[Cd(NH_3)_4]_3 + [CrCy_6]_2\,[Cd(NH_3)_6]_3 + 8\,H_2O$$

in cm-langen Prismen aus.

0,5399 g Subst.: 0,0793 g Cr_2O_3; 0,6073 g Subst.: 0,3745 g $CdSO_4$; 0,2582 g Subst.: 34,12 ccm $^n/_{10}$-HCl. — 1,0014 g Subst.: verloren im H_2SO_4-Exsiccator in 550 Stunden 0,1893 g H_2O und NH_3, entsprechend 18,91 Proc. Der allergrößte Teil, nämlich 18,52 Proc. war schon nach 24 Stunden weggetrocknet. Der Körper geht dabei gemäß (2) auf S. 222 in das Tetrammin-Cadmiumsalz der Individualgruppe über.

$Cr_8Cd_{12}C_{48}N_{103}H_{102} + 8H_2O$ (4075)

Ber.	Cr	10,21	Cd	33,11	NH_3	22,53	Trockenverlust 19,4
Gef.	„	10,1	„	33,2	„	22,5	„ 18,9.

Tetrammin–Cadmiumsalz der Individualgruppe.

Das Salz entsteht stets als blaßgelbes Pulver, wenn man Cadmium–Tetrammin- oder Hexamminsalz der Chrom (III)-cyanwasserstoffsäure oder das Hexamminsalz der Individualgruppe im Vakuum über Schwefelsäure stehen läßt.

$Cr_2Cd_3C_{12}N_{16}H_{12}$ (821)

Ber.	Cr	12,67	Cd	41,07	CN	38,00	NH_3 8,28
Gef.	„	12,7	„	41,2	„	37,6	„ 8,0.

Tetrammin–Cadmiumsalz des sechsbasischen Chrom–Cadmium-Komplexes (XIV).

50 ccm 2 n-Cadmiumsulfatlösung werden mit 30 ccm 10 n-Ammoniak versetzt und zu einer Lösung von 6,5 g K_3CrCy_6 in 160 (I); 92 (II); 40 (III) ccm Wasser gegeben

Digitized by Google

und bei 0° zur Krystallisation gebracht. Hellgelbe Krystalle. Die Ammoniakkonzentration ist (im Augenblick der Vereinigung) bei (I) 1,25, bei (II) 1,75, bei (III) 2,5 n. Das Verhältnis Cr:Cd in der Ausgangslösung 3:7,5. Im Bodenkörper ist Cr:Cd stets 3:7,0; jedoch fällt die Ausbeute mit zunehmender Ammoniakkonzentration stark ab und beträgt bei III nur noch etwa 0,75 g. Auch erhält man in diesem Falle das Salz frei von Krystallwasser, während es sonst mit $3\,H_2O$ krystallisiert.

Die Verbindung sollte 12 Moleküle NH_3 enthalten; unsere Werte liegen stets etwas niedriger, dicht bei 11,5 NH_3. Es erklärt sich das zwanglos aus dem Umstand, daß die Körper stets ein wenig Kalium (0,2—0,7 Proc.) enthalten. Unsere zahlreichen Versuche, diesen Schönheitsfehler zu beheben, waren erfolglos, weil der Änderung der Ammoniakkonzentration nach oben durch die Verschlechterung der Ausbeute enge Grenzen gesetzt sind.

0,7454, 0,6964, 0,5662 g Subst.: 0,0963, 0,0901, 0,0756 g Cr_2O_3; 0,6070, 0,5746, 0,4821 g $CdSO_4$; 0,0035, —, 0,0078 g K_2SO_4. — 0,2988, 0,2740, 0,1491 g Subst.: 18,84, 17,67, 9,74 ccm $^n/_{10}$-HCl. — I. 0,2988 g Subst.: 15,20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$Cr_3Cd_7C_{18}N_{30}H_{42}O_6 + 3H_2O$ (1772)

Ber.		Cr	8,80	Cd	44,37	NH_3	11,52	K	0,00	CN	26,40
Gef.	I.	„	8,8	„	43,9	„	10,8	„	0,26	„	26,5
	II.	„	8,9	„	44,5	„	11,0		—		— .
wasserfr. Ber.		„	9,08	„	45,77	„	11,86	„	0,00		—
Gef.	III.	„	9,1	„	45,9	„	11,12	„	0,73		— .

Aus der Art des Wasser- und Ammoniak-Verlustes über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator ließen sich keine Schlüsse auf die Konstitution der Verbindung ziehen. Man sieht jedoch, daß das Wasser viel schneller als das Ammoniak abgegeben wird, und daß etwa sieben Moleküle Ammoniak außerordentlich fest gebunden sind.

Es wurde jeweils der Gewichtsverlust und der Stickstoffgehalt der abgebauten Substanz bestimmt. Daraus ergab sich für den Verlust an Wasser und Ammoniak:

nach	15 Stdn.	1,54 %	=	1,5	Mol	H_2O	und	0,67 %	=	0,7	Mol NH_3
„	30 „	1,76 %	=	1,7	„	„	„	0,92 %	=	0,9	„ „
„	60 Tagen	3,76 %	=	3,6	„	„	„	4,50 %	=	4,7	„ „ .

Digitized by Google

Tetrammin-Cadmium—Ammoniumsalz des siebenbasischen Chrom—Cadmium-Komplexes (XV).

Der Körper ist zweifellos einheitlich, denn er entsteht stets, wenn Cr:Cd in der Ausgangslösung zwischen 1:2 und 1:1,5 liegt; auch ist seine Bildung weitgehend unabhängig von der Ammoniakkonzentration.

6,5 g K_3CrCy_6 (0,02 Mol) in 45 ccm Wasser werden mit einer Mischung von 40 ccm 2 n-$CdSO_4$-Lösung und 24 ccm 10 n-NH_3 versetzt und bei 0° zur Krystallisation gebracht. Kleine blaßgelbe Krystalle. Darstellung I u. II. Die Ammoniakkonzentration der Ausgangslösung ist so 2,2 n; Cr:Cd = 1:2.

Zur Darstellung III wurden 6,5 g K_3CrCy_6 in 40 ccm Wasser mit nur 30 ccm Cadmiumlösung in 40 ccm 10 n-NH_3 wie oben umgesetzt und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur das Ammoniak größtenteils entfernt. Cr:Cd = 1:1,5.

0,9182, 0,9064, 0,5848 g Subst.: 0,1302, 0,1241, 0,0834 g Cr_2O_3; 0,7047, 0,6934, 0,4500 g $CdSO_4$; 0,0055, 0,0052, 0,0070 g K_2SO_4. — 0,2805, 0,2945, 0,3933 g Subst.: 15,42, —, 21,67 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$; 19,54, 20,40, 25,60 ccm $^n/_{10}$-HCl.

$Cr_3Cd_6C_{18}N_{29}H_{12}O_6 + 2H_2O$ (1627)

Ber.		Cr 9,59		Cd 41,47		K 0,00	CN 28,77	NH_3 11,51	
Gef.	I.	„ 9,7		„ 41,4		„ 0,27	„ 28,7	„ 11,9	
„	II.	„ 9,4		„ 41,2		„ 0,25	—	„ 11,8	
„	III.	„ 9,8		„ 41,5		„ 0,53	„ 28,7	„ 11,1.	

Bei sehr langem Trocknen werden etwa sieben NH_3 und fünf H_2O abgegeben.

Selbst wenn man mit dem Cadmiumgehalt der Ausgangslösung noch weiter heruntergeht, so daß Cr:Cd = 1:1, erhält man noch sehr cadmiumreiche, gut krystallisierte basische Bodenkörper. Sie sind nicht einheitlich, doch berührt uns das hier nicht, weil nur gezeigt werden soll, daß die Bildung der basischen Salze nicht etwa an das Vorhandensein eines Cadmiumüberschusses gebunden ist. Wir geben nur ein Beispiel.

15 ccm 2 n-$CdSO_4$, 20 ccm H_2O, 4,9 g K_3CrCy_6, 20 ccm 10 n-NH_3. Cr:Cd = 1:1. NH_3-Konzentration in der Ausgangslösung 3,64 n; gibt im Schwefelsäureexsiccator einen Bodenkörper mit Cr:Cd = 1:1,74, der analytisch

$[((HO)_2CdCy_6Cr)_3Cd][Cd(NH_3)_4]\,1{,}3\,(NH_4)\,4{,}1\,K\,0{,}3 + 1{,}5\,H_2O$

formuliert werden kann.

Digitized by Google

0,6406, 0,5673 g Subst.: 0,0976, 0,0844 g Cr_2O_3; 0,4608, 0,4080 g $CdSO_4$; 0,0107, 0,0097 g K_2SO_4. — 0,2810, 0,2308 g Subst.: 16,41, 13,45 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$; 17,9, 14,65 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Ber.	Cr	10,25	Cd	39,12	K	0,76	CN	30,74	NH_3 10,41
Gef.	„	10,4	„	38,8	„	0,75	„	30,4	„ 10,9
„	„	10,2	„	38,8	„	0,76	„	30,3	„ 10,8.

Tetrammin-Zink–Ammoniumsalz des sechsbasischen Chrom–Zink-Komplexes (XVI).

9,75 g K_3CrCy_6 wurden mit 10,6 g NH_4ClO_4 in das Ammoniumsalz übergeführt und mit der äquivalenten Menge (45 ccm) 2 n-Zinksulfatlösung gefällt und der abgepreßte Niederschlag — Cr:Zn = 1:1,45 — in 60 ccm 3,5 n Ammoniak gelöst. Im Exsiccator schied sich das leicht lösliche Salz in kleinen blaßgelben Krystallen ab.

0,8326 g Subst.: 0,1469 g Cr_2O_3; 0,5862 g $Zn_2P_2O_7$; 0,001 g K_2SO_4. — 0,2564 g Subst.: 20,1 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Die Ammoniak- und Wasserabgabe im Exsiccator erfolgt sehr langsam, der Gewichtsverlust betrug nach 24, 46, 200, 1000 Stunden: 5,6, 7,9, 10,5, 13,4 Proc., wovon 10,4 Proc. auf Ammoniak, 3,0 Proc. auf Wasser entfielen. Der Körper hatte ziemlich genau 8 NH_3 und 2 H_2O verloren.

$Cr_2Zn_6C_{18}N_{28}H_{39}O_6$ (1293)

Ber.	Cr	12,07	Zn	30,33	NH_3	13,17	
Gef.	„	12,1	„	30,2	„	13,4.	

Kaliumsalz des Chrom (III)-Cadmium-cyanids (XVII).

3,25 g K_3CrCy_6 (0,01 Mol) in 50 ccm Wasser bei 70° gelöst werden zu einer Mischung von 15 ccm 2 n-$CdSO_4$ (0,015 Mol) und 35 ccm Wasser gegeben und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Blaßgelber mikrokrystalliner Niederschlag.

0,8049 g Subst.: 0,1268 g Cr_2O_3; 0,4677 g $CdSO_4$; 0,0422 g K_2SO_4. — 0,2486 g Subst.: 15,11 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,9743 g Subst.: 0,2229 g H_2O (konstant nach 24 Stunden).

$Cr_2Cd_4KC_{18}N_{18} + 19H_2O$ (1455)

Ber.	Cr	10,72	Cd	30,90	K	2,69	CN	32,16	H_2O 23,52
Gef.	„	10,8	„	31,3	„	2,35	„	31,6	„ 22,9.

Cr:Cd:K = 1:1,34:0,29.

Digitized by Google

Erhitzt man nicht, so erhält man wesentlich kaliumärmere Niederschläge; erhitzt man länger, z. B. 5 Stunden, so tritt starker Geruch nach Blausäure auf, und man erhält ein Gemisch, das als

$$2[Cr_3Cd_4Cy_{17}OH]K + [Cr_3Cd_4Cy_{17}H_2O] + 55H_2O$$

formuliert werden kann. Interessant ist, daß auch so das Verhältnis Cr:Cd = 1:1,33 erhalten bleibt.

0,7347 g Subst.: 0,1175 g Cr_2O_3, 0,4297 g $CdSO_4$, 0,0311 g K_2SO_4. — 0,2498 g Subst.: 14,93 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,7918 g Subst.: 0,1828 g H_2O.

Ber.	Cr	11,1	Cd	31,8	K	1,84	CN	31,2	H_2O 23,3
Gef.	„	10,9	„	31,5	„	1,9	„	31,1	„ 23,09.

Cadmiumsalz des Chrom (III)-Cadmium–Cyanids[1]) (XVIII).

3,25 g (0,01 Mol) K_3CrCy_6 werden mit überschüssigem Cadmiumsulfat in der Kälte gefällt und der abfiltrierte Niederschlag mit 100 ccm 1 n-Cadmiumsulfatlösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, nach acht Tagen abzentrifugiert, einmal mit 100 ccm Wasser auf der Zentrifuge gewaschen und abgepreßt.

0,8124 g Subst.: 0,1031 g Cr_2O_3, 0,4287 g $CdSO_4$, 0,0022 g K_2SO_4. — 0,8371 g Subst.: 16,65 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,9928 g Subst.: 0,3469 g H_2O (konstant nach 24 Stunden).

$Cr_6Cd_9C_{36}N_{36} + 73H_2O$ [3575]

Ber.	Cr	8,73	Cd	28,30	K	0,00	CN	26,19	H_2O 36,79
Gef.	„	8,7	„	28,4	„	0,12	„	25,7	„ 34,9.

Ein Parallelversuch, bei dem nur 10 Stunden geschüttelt worden war, ergab noch 0,37 Proc. Kalium. Der Austausch von Kalium gegen Cadmium erfolgt also recht langsam.

[1]) Vgl. auch van Dyke, Cruser, Miller Am. Soc. 28, 1136 (1906).

Digitized by Google

Über eine Abänderung der Molekulargewichtbestimmungsmethode nach Barger;

von *E. Berl* und *O. Hefter*.

Mit 4 Figuren im Text.

(Aus dem chemisch-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

[Eingelaufen am 23. Dezember 1929.]

Es ist eine genügende Anzahl von Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bekannt. Immerhin kann es wichtig sein, Molekulargewichtbestimmungsmethoden bei normaler Temperatur zu besitzen, die gegenüber den Gefrierpunktsmethoden den Vorteil haben, keinerlei Mischphasen aus Substanz und Lösungsmitteln bei dem Gefrierpunkt bilden zu lassen.[1])

Die Methode der isothermen Destillation von Barger[2]) würde sich für solche Zwecke gut eignen, wenn sie nicht ebenso wie die Modifikation nach Rast[3]) gewisse schwerwiegende Nachteile hätte, die in einer Vermischung der zu messenden Flüssigkeiten beim Einführen und während der längeren Beobachtungszeit begründet sind. Eingehende Versuche haben gezeigt, daß man diese Übelstände durch Anwendung der nachfolgend beschriebenen Abänderung vermeiden kann.

An die Stelle einer horizontalen Capillare wird eine während der Beobachtungszeit aufrecht gestellte Capillare verwendet (Fig. 1, $^2/_3$ der nat. Größe). Mit dieser verbesserten

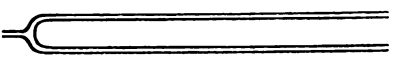


Fig. 1.

Form ist ein rascheres und bequemeres Arbeiten gegenüber Barger und Barger-Rast möglich. Es wird das Ein-

[1]) Pummerer, B. 62, 2620 (1929).
[2]) Barger, B. 37, 1754 (1904); Z. Ang. 32, 66 (1919).
[3]) Rast, B. 54, 1979 (1921).

Digitized by Google

füllen der Lösungen durch die gleiche Öffnung vermieden. Dadurch, daß die Capillaren senkrecht gestellt sind, wird das Ineinanderfließen der Flüssigkeiten während der Beobachtungszeit verhindert.

Herstellung der Substanz- und Testlösungen.

Die zu untersuchenden Substanzen werden in Ampullen eingewogen und dazu die dem jeweiligen Procentgehalt der Lösung entsprechende Menge Lösungsmittel aus einer Bürette zugegeben. Als Lösungsmittel kann man leichtflüchtige Stoffe, wie Aceton, Äther und Benzol und auch Wasser verwenden.

Als Testsubstanz wird Azobenzol gewählt. Das Azobenzol hat anderen Körpern gegenüber, wie z. B. Benzil, Naphtalin, β-Naphtol usw. den Vorteil, daß es wegen seiner Farbe Verwechslungen beim Ablesen der Capillaren unmöglich macht. Zu Beginn der Bestimmung werden Lösungen von Azobenzol in Aceton hergestellt, die der Lösung der Substanz mit dem gesuchten Molekulargewicht isoton sind. Die zugrunde gelegten Molekulargewichte werden so eingesetzt, daß sie sich dem zu erwartenden Werte von oben und unten nähern.

Für den Fall der Isotonie (gleiche Molkonzentrationen) gilt folgende Beziehung:

$$\frac{\text{g Azobenzol}}{\text{g Aceton für Azobenzol} \cdot \text{Molgew. des Azobenzols}} = \frac{\text{g Subst.}}{\text{g Aceton für Subst.} \cdot \text{Molgew. der Subst.}} .$$

Bei Anwendung 1-proc. Substanzlösung ergibt sich für die Ermittlung des Azobenzols in 10 ccm Aceton:

$$\text{g Azobenzol} = \frac{1 \cdot 10 \cdot 182{,}1}{100 \cdot \text{Molgew.}} = \frac{18{,}21}{\text{Molgew.}} .$$

Um das umständliche und zeitraubende Einwägen der Lösungen auf der Mikrowage zu vermeiden, wurde in folgender Weise vorgegangen:

Es wurde eine größere Menge konz. Testlösung angesetzt und aus dieser durch Verdünnen mit Lösungsmittel die übrigen Konzentrationen hergestellt. Stellt man jeweils 40—50 ccm Lösung her, dann werden die durch Wägefehler und Verdunsten des Lösungsmittels beim Ein-

Digitized by Google

füllen und Verdünnen bewirkten Konzentrationsänderungen auf ein unschädliches Maß herabgesetzt.

In der folgenden Tabelle sind die notwendigen Angaben zur Herstellung der Testlösungen für die mit 1-proc. Substanzlösungen vorgenommenen Belegbestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Angen. Mol.-Gew.	g Azobenzol in 10 ccm Aceton	Normalität	Verdünnung	
			ccm Testlsg. für Mol.-Gew. 100	ccm Aceton
100	0,18212	0,1		
120	0,15175	0,0835	40	8
150	0,12140	0,0667	30	15
170	0,10712	0,0588	30	21
200	0,09105	0,0500	25	25
220	0,082773	0,0455	20	24
250	0,072840	0,0400	20	30
270	0,067445	0,0370	15	25,5
300	0,060700	0,0334	15	30
320	0,056906	0,0313	10	22
350	0,052029	0,0286	10	25
370	0,049217	0,0270	10	27
400	0,045525	0,0250	10	30

Füllen der Capillaren.

Auf das Füllen der Capillaren muß peinlichste Sorgfalt gelegt werden. Die größte Schwierigkeit liegt in dem leichten Verdunsten des Lösungsmittels. Die Versuche sind so vorzubereiten, daß das Füllen möglichst wenig Zeit in Anspruch nimmt. Die Capillaren sind serienweise zu füllen, um ein unnötiges Aufschneiden und Wiederzuschmelzen der Ampullen zu vermeiden, weil die Verdunstungsverluste Konzentrationsänderungen herbeiführen können. Während des Ansetzens einer Versuchsreihe werden die Ampullen durch ein Stück Gummischlauch mit kurzem Glasstab verschlossen. Damit die Capillaren immer bis zu gleicher Höhe gefüllt werden, ist es zweckmäßig, mit einem Fettstift Marken anzubringen. Zur Verkleinerung des Destillationsraumes ist es nötig, die Schenkel soweit wie möglich zu füllen. Es muß aber immer Raum übrig bleiben, damit sich die Lösungen nicht vermischen, wenn man sie beim Zuschmelzen der Schenkel über die Markierungslinie herunterlaufen läßt. Bei einer

Digitized by Google

Füllhöhe der Capillaren von etwa 5 cm hat sich eine Gesamtlänge dieser von 6,5—7,5 cm als zweckmäßig erwiesen.

Zum Füllen wird die Ampulle mit der Substanzlösung schief gehalten, so daß die Lösung in das Einfüllrohr der Ampulle läuft. Die Capillare wird eingetaucht, und die Lösung bis zur Marke steigen gelassen. Die Capillare wird herausgenommen und die Ampulle sofort mit dem Gummischlauch und Glasstab verschlossen. Man läßt nun die Lösung durch Neigen in Richtung des Capillarbogens etwas herunterfließen (10 mm) und schmilzt den Schenkel über einer Mikroflamme ab. Der zweite Schenkel der Capillare wird in derselben Weise mit der Testlösung gefüllt. Nun wird die Capillare in Asbestpapier gelegt und die obere dritte Öffnung über der Mikroflamme abgeschmolzen. Dieses Zuschmelzen ist sehr rasch und vorsichtig auszuführen. Durch die Erwärmung dehnt sich die Luft aus und Lösungsmittel verdampft. Der erhöhte Gasdruck weitet die Spitze der Abschmelzstelle zu einem Bläschen aus und es kann so erkannt werden, ob die Capillare dicht verschmolzen ist.

Zur Festlegung der beiden Flüssigkeitssäulen müssen die in den Capillaren verbliebenen Luftblasen nach oben getrieben werden. Es geschieht dies folgendermaßen: Man umwickelt die Capillare, die Rundung nach oben haltend, mit Asbestpapier, dann nimmt man sie zwischen Daumen und Zeigefinger der einen Hand und schlägt sehr vorsichtig die Capillarenschenkel mit dem Zeigefinger der anderen Hand unten leicht an. Die Luft geht sehr rasch nach oben, bis etwa zu $^3/_4$ Höhe der Flüssigkeitssäule. Aus dem letzten Teil der Flüssigkeit wird die Luft ausgetrieben, indem man, die Capillare zwischen zwei Fingern etwas schief geneigt haltend mit dem Handballen auf eine Tischplatte schlägt.

Die Capillaren werden auf Objektträger von 10 cm Länge und 3 cm Breite befestigt. Etwas über der Mitte befindet sich eine Marke die durch Aufkleben eines Haares mittels Kanadabalsam und Auflegen eines Deckgläschens hergestellt wird. Man kann auch eine Marke auf dem Objektträger einätzen.

Zur Befestigung schlingt man über den Bogen der Capillare ein etwa 5 cm langes Eisendrähtchen, dessen freie Enden mehrere Male

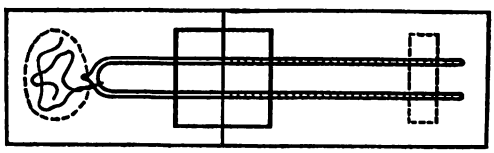


Fig. 2.

umgebogen werden. Man legt nun die Capillare so auf den Objektträger, daß die Menisken der Flüssigkeitssäulen genau auf der Marke

Digitized by Google

liegen. Über die Enden des Drähtchens gießt man heißes Picein und zwar so, daß das Picein die Spitze der Capillare noch erreicht. Die Schenkel der Capillaren werden unten durch ein schmales Streifchen Leukoplast befestigt. Es wurde diese etwas umständliche Art der Befestigung gewählt, um während der Versuche den Gasraum beobachten zu können. Fig. 2 zeigt die Anordnung.

Eine weit einfachere vollauf genügende Befestigungsart der Capillaren kann durch Fixieren des Bogens mit geschmolzenem Picein auf die Glasplatte erfolgen.

Die Capillaren werden in senkrechter Lage in einem Thermostaten aufbewahrt. Die Temperatur desselben beträgt 20° C ± 0,2°. Nach dem Füllen bleiben die Capillaren bis zum ersten Ablesen 1—2 Stunden lang stehen, damit an den Wänden haftende Flüssigkeitsreste herunterlaufen. Zum Ablesen wird ein Mikroskop mit binokularem Aufsatz verwendet. Das eine Okular enthält ein Mikrometerplättchen. Die Vergrößerung ist etwa 70fach. Um möglichst isotherme Werte zu erhalten, muß stets bei derselben Temperatur abgelesen werden. Die einzelnen Serien von Capillaren werden vor dem Ablesen in ein Temperiergefäß mit Wasser von 20° C gebracht und bleiben etwa 15 Minuten lang darin. Das Ablesen selbst geschieht ebenfalls unter Wasser in einer flachen Glasschale von über 50 ccm Inhalt, die auf dem Objekttisch des Mikroskopes steht. Ein Einhalten der Temperatur des Wassers auf $^1/_2$ Grad genau genügt. Liegt der Meniskus der Flüssigkeitssäule über der Marke, so wird der Abstand derselben mit + bezeichnet, sonst mit —.

Versuchsteil.

Zur Feststellung der Brauchbarkeit der Methode werden Molekulargewichtsbestimmungen von bekannten, reinen Substanzen vorgenommen. Die Körper hatten ein Molekulargewicht von 120—260. Ein Teil der untersuchten Substanzen entstammte dem Darmstädter Institut für organische Chemie[1]), die übrigen waren reine Präparate von Merck. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die Körper auf Reinheit geprüft. Für die Molekulargewichtsbestimmungen wurden 1-proc. Lösungen der Substanzen in Aceton angesetzt. Als Testsubstanz

[1]) Dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Finger, sei auch an dieser Stelle für das freundliche Überlassen der Substanzen gedankt.

Digitized by Google

diente Azobenzol. Die Destillation wurde etwa 20 Tage lang verfolgt. Aus dem Verlauf ergab sich, daß die Destillation schon nach 4 bis 6 Tagen einen eindeutigen Verlauf angenommen hat, so daß diese Zeit genügt, um Molekulargewichte 1-proc. Lösungen mit Aceton als Lösungsmittel zu bestimmen. Höherprocentige Lösungen haben größere Konzentrationsunterschiede und brauchen eine kürzere Zeit zur eindeutigen Feststellung der Destillationsrichtung. Die Destillation verläuft bei allen Körpern in ähnlicher Weise. Es seien deshalb im folgenden nur die Molekulargewichtsbestimmungen an zwei Körpern ausführlich durchgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung von Acenaphten (Molgew. 154).

Tabelle 2 enthält die einzelnen Ablesungen der Destillation der Acenaphtenlösung gegen die verschiedenen Testlösungen. Die erste

Tabelle 2.

Molekulargewichtsbestimmung von Acenaphten (Mol.-Gew. 154).

Angen. Mol.-Gew.	Tage	Azobenzolfaden	Differenz	Acetnaphtenfaden	Differenz	Relative Volumänderung
100	0	− 80	—	+ 29	—	—
	6	− 41	+ 39	− 34	− 63	− 102
	12	− 14	+ 66	− 66	− 95	− 161
	15	+ 1	+ 81	− 83	− 112	− 193
	22	+ 30	+ 110	− 127	− 156	− 266
120	0	− 91	—	+ 67	—	—
	6	− 71	+ 20	+ 42	− 25	− 45
	12	− 57	+ 34	+ 25	− 42	− 76
	15	− 47	+ 44	+ 17	− 50	− 94
	22	− 30	+ 61	− 3	− 70	− 131
150	0	− 36	—	− 4	—	—
	6	− 34	+ 2	− 4	0	− 2
	12	− 36	0	− 4	0	0
	15	− 37	− 1	− 0	+ 4	+ 5
	22	− 34	+ 2	− 3	+ 1	− 1
170	0	+ 47	—	− 86	—	—
	6	+ 41	− 6	− 75	+ 11	+ 17
	12	+ 35	− 12	− 67	+ 19	+ 31
	15	+ 32	− 15	− 58	+ 28	+ 43
	22	+ 31	− 16	− 53	+ 33	+ 49
200	0	+ 49	—	− 66	—	—
	6	+ 28	− 21	− 49	+ 17	+ 38
	12	+ 10	− 39	− 33	+ 33	+ 72
	15	+ 3	− 46	− 24	+ 42	+ 88
	22	− 8	− 57	− 11	+ 55	+ 112

Digitized by Google

Fig. 3 veranschaulicht den Destillationsverlauf.

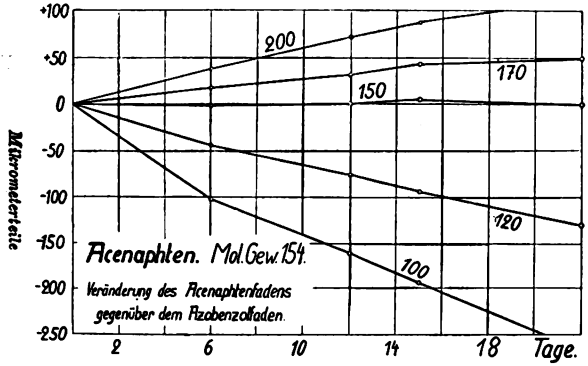


Fig. 3.

Reihe der Tabelle enthält die Konzentration der Testlösungen, in der zweiten sind die Tage angegeben, an denen abgelesen wurde. In der dritten und fünften Zahlenreihe stehen die Abstände der beiden Flüssigkeitssäulen von der Marke, in Mikrometerteilstrichen ausgedrückt. In der vierten und sechsten Reihe sind die Änderungen der Flüssigkeitssäulen gegen den Stand bei der ersten Ablesung angegeben. In der letzten Reihe endlich ist die relative Volumänderung der Substanzlösung gegenüber der Testlösung ausgerechnet.

Aus dem Verlauf der Destillation ergibt sich folgendes: Den Testlösungen 100 und 120 gegenüber nimmt die Acenaphtenlösung stark ab. Das Molekulargewicht des Acenaphtens ist größer als 100 und 120. Das Gegenteil

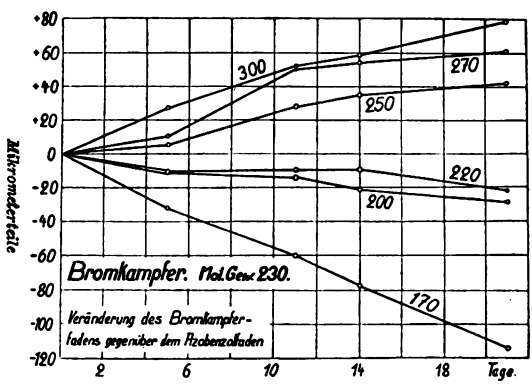


Fig. 4.

Digitized by Google

Tabelle 3.

Molekulargewichtsbestimmung von Bromcampher (Mol.-Gew. 230).

Angen. Mol.-Gew.	Tage	Azobenzolfaden	Differenz	Bromcampherfaden	Differenz	Relative Volumänderung
170	0	− 99	—	+ 41	—	—
	5	− 84	+ 15	+ 24	− 17	− 32
	11	− 71	+ 28	+ 9	− 32	− 60
	14	− 62	+ 37	+ 1	− 40	− 77
	21	− 44	+ 55	− 18	− 59	− 114
200	0	− 46	—	+ 21	—	—
	5	− 40	+ 6	+ 16	− 5	− 11
	11	− 38	+ 8	+ 15	− 6	− 14
	14	− 35	+ 11	+ 11	− 10	− 21
	21	− 29	+ 17	+ 9	− 12	− 29
220	0	− 89	—	+ 39	—	—
	5	− 85	+ 4	+ 33	− 6	− 10
	11	− 85	+ 4	+ 34	− 5	− 9
	14	− 84	+ 5	+ 45	− 4	− 9
	21	− 80	+ 9	+ 26	− 13	− 22
250	0	+ 3	—	− 33	—	—
	5	+ 3	0	− 28	+ 5	+ 5
	11	− 10	− 13	− 18	+ 15	+ 28
	14	− 14	− 17	− 15	+ 18	+ 35
	21	− 17	− 20	− 11	+ 22	+ 42
270	0	+ 21	—	− 74	—	—
	5	+ 17	− 4	− 68	+ 6	+ 10
	11	0	− 21	− 45	+ 29	+ 50
	14	− 1	− 22	− 42	+ 32	+ 54
	21	− 4	− 25	− 38	+ 36	+ 61
300	0	+ 16	—	− 37	—	—
	5	+ 2	− 14	− 24	+ 13	+ 27
	11	− 10	− 26	− 11	+ 26	+ 52
	14	− 14	− 30	− 8	+ 29	+ 59
	21	− 24	− 40	+ 2	+ 39	+ 79

zeigen die Lösungen 170 und 200. Hier sind die Testlösungen verdünnter. Der Lösung 150 gegenüber zeigt die Substanzlösung kaum eine Veränderung, beide Lösungen haben somit nahezu gleiche Konzentration. Für das Acenaphten wird ein Molekulargewicht von 150 gefunden.

Der erwartete Destillationsverlauf hat sich eingestellt. Das Molekulargewicht der Substanz wird zwischen **220** und **250** liegend ermittelt. Als Molekulargewicht ergibt sich das arithmetische Mittel aus den beiden Zahlen, demnach 235.

Digitized by Google

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung der übrigen Substanzen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Substanz	Molekulargewicht		Fehler in %
	berechnet	gefunden	
Acenaphten	154	150	3,7
Bromcampher	230	235	2,2
Dinitrodiphenylamin	259	260	0,4
Bernsteinsäure	118	120	1,7
Diphenylharnstoff	212	200	5,7
Phtalimid	147	150	2,0
β-Naphtol	144	150	4,2
Salicylsaures Phenyl	214	210	1,9
Benzoesäure	122	120	1,6
Salicylsäure	138	135	2,2
Phtalsäure	166	160	3,6
Zimtsäure	148	150	1,4
Anthranilsäure	137	135	1,5
p-Aminobenzoesäure	137	135	1,5
o-Nitrobenzoesäure	167	170	1,8
m- „	167	170	1,8
Bromacetanilid	214	200	6,5
Thiocarbanilid	228	220	3,5

Es konnte also durch einmalige Eingabelung der einzelnen Substanzlösungen für den größeren Teil der Körper das Molekulargewicht mit einem Fehler von etwa 2 Proc. bestimmt werden. Auf die mögliche noch weiter zu treibende Eingabelung, welche noch genauere Resultate gegeben hätte, wurde verzichtet. Es sollte mit diesen Bestimmungen nur das Bereich ermittelt werden, in dem das Molekulargewicht liegt.

Bestimmung des Molekulargewichts der Nitrate verschiedener Kohlehydrate (bearbeitet von F. Rau und Gillo S. Djang).

In früheren Arbeiten wurden im Darmstädter chemisch-techn. Institut die Molekulargewichte von Nitraten ver-

Digitized by Google

schiedener Kohlehydrate ermittelt. Lösungsmittel war Aceton, als Testsubstanz wurde Azobenzol verwendet. Die Bestimmung von Raffinose wurde in wäßriger Lösung vorgenommen mit Rohrzucker als Testsubstanz. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.[1])

Tabelle 5.

Nr.	Substanz	% N	Nitrierungsstufe pro C_6	Molekulargewicht ber.	Molekulargewicht gef.	Molekulargewicht freier Zucker
1	Dextrosenitrat	14,6	3,54	339	324	172
2	Rohrzuckernitrat	14,5	3,48	655	346	185
3	Cellobiosenitrat	12,35	2,5	567	535	323
4	Maltose-nitrat	12,7	2,6	579	557	329
5	Raffinose . . .	—	—	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5\,H_2O = 594{,}4$ $C_{18}H_{32}O_{16} = 504{,}3$	544	—
6	Raffinosenitrat	13,1	2,6	858	564	327
7	Inulin-nitrat I	12,2	2,3	266 pro C_6	697	426
8	„ II	12,7	2,5	274 „ „	640	378
9	Stärke-nitrat	12,96	2,57	277,8 „ „	1865	1088 entspr. 6–7 C_6 . .
10	Rohrzuckernitrat	10,85	2,1	Mononitrat 270 Binitrat 520	330	—
11	Cellobiosenitrat A . .	8,45	1,35	460	450	328
12	Cellobiosenitrat B . .	13,7	3,0	610	615	345

Die für die beiden Rohrzuckernitrate gefundenen Molekulargewichte erweisen, daß der Rohrzucker durch die Nitrierung fast vollständig invertiert wird. Bei Cellobiose werden bei allen drei Molekulargewichtsbestimmungen Ni-

[1]) Nr. 1—9 aus der Diss. Rau (1924), Nr. 10—12 aus der Dipl.-Arb. Djang (1926) entnommen.

Digitized by Google

trate eines Bisaccharids gefunden. Die Biosebindung ist also bei der Nitrierung intakt geblieben. Das für das Raffinosenitrat gefundene Molekulargewicht deutet darauf hin, daß teilweise Inversion stattgehabt hat. Bei der Herstellung der beiden Inulinnitrate war die Nitrierzeit verschieden lang. Die gefundenen Molekulargewichte zeigen an, daß ein Abbau des Inulins während der Nitrierung stattfindet.

Bestimmung der Molekulargewichte von Ölen.

Es wurden die Molekulargewichte von verschiedenen Ölen bestimmt.[1]) Als Lösungsmittel wurden verwendet: Aceton, Äther und Benzol. Testsubstanz war Azobenzol.

Tabelle 6.

Substanz	Lösungsmittel	Procentgehalt der Lösungen	Gefundenes Mol.-Gew.
Pennsylvania-Öl	Aceton	1	385
	Äther	3	380
Paraffinöl	„	3	365
Voltol, leicht	Aceton	1	320
	Äther	3	320
	Benzol	1	320
Baku-Öl	Aceton	1	320
	Äther	3	310
	Benzol	1	310
Voltol, schwer	Äther	3	400
Shell Voltol	„	3	400
Maschinenöl	„	3	390
Voltol, erzeugt n. Siemens .	„	3	320

Die mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführten Bestimmungen der Öle ergaben gut übereinstimmende Resultate. Fast in allen Fällen läßt sich die der Konzen-

[1]) Näheres über Herkunft und Eigenschaften der untersuchten Öle ist aus der Diplomarbeit Umstätter, Darmstadt (1930) zu erfahren.

Digitized by Google

tration der Substanzlösung am nächsten stehende Testlösung einwandfrei ermitteln. Sogar die mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführten Bestimmungen geben eindeutige Ergebnisse, trotzdem die relativen Volumänderungen sehr klein sind. Nachteilig ist bei der Verwendung von Benzol die lange Destillationszeit. Äther dagegen ist sehr gut als Lösungsmittel zu gebrauchen. In den meisten Fällen waren die Veränderungen der Flüssigkeitssäulen bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel schon nach 2 Tagen so groß, daß diese Zeit zur Molekulargewichtsbestimmung ausreicht.

Über eine Abänderung der Molekulargewichtbestimmungsmethode nach Barger.

34. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]);

von *R. Signer.*

Mit 20 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 23. Dezember 1929.)

Der Konstitutionsaufklärung der verschiedensten hochpolymeren Stoffe durch Staudinger und seine Schüler liegt ein gemeinsames Verfahren zugrunde, gleichgültig, ob es sich um einen natürlichen Kohlenwasserstoff, wie Kautschuk[2]), einen synthetischen, wie Polystyrol[3]) oder Polyinden[4]), ein polymeres Vinylderivat[5]), das Polyäthylenoxyd[6]) oder den polymeren Formaldehyd[7]) handelt. Dieses gemeinsame Verfahren besteht darin, daß man eine möglichst vollständige polymer-homologe Reihe darstellt, was entweder

[1]) 33. Mitteilung. B. **63**, 222 (1930). [2]) A. **468**, 1 (1929).
[3]) B. **62**, 241 (1929). [4]) Helv. **12**, 934 (1929).
[5]) B. **60**, 1728 (1927). [6]) B. **62**, 2395 (1929).
[7]) A. **474**, 145 (1929).

Digitized by Google

durch Abbau des hochmolekularen Stoffes, oder durch Polymerisation des Monomeren unter verschiedenen Bedingungen möglich ist. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder einer solchen Reihe ändern sich stetig, so daß man aus der Kenntnis gewisser Größen der niederen Glieder auf die entsprechenden Größen bei den höheren schließen kann, auch wenn diese einer direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich sind.

Es sei hier an die Molekulargewichte der Polystyrole erinnert. Aus monomerem Styrol erhält man vermittels Katalysatoren verhältnismäßig niedermolekulare Polymerisationsprodukte mit 10 bis etwa 50 Grundmolekülen, bei denen noch sehr genaue Molekulargewichtsbestimmungen nach der bekannten Beckmannschen Gefriermethode ausführbar sind. Durch Polymerisation des Styrols bei höheren Temperaturen entstehen dagegen höhermolekulare Produkte, deren Molekulargewichte bei 10000, 20000 usw. liegen. Hier sind die kryoskopischen Bestimmungen in Benzol zufolge der geringen Depressionen nicht mehr sehr genau, und bei dem eukolloiden Styrol, das durch langsame Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, sind auch mit den empfindlichsten Thermometern keine Depressionen mehr feststellbar. Doch kann man aus den Viscositäten der Hemikolloide und des Eukolloids dessen Molekulargewicht ungefähr abschätzen; es muß danach die Größenordnung von etwa 100000 besitzen.[1]) Für die direkte Molekulargewichtsbestimmung an diesen Stoffen müßten empfindlichere Methoden als die Kryoskopie oder die Ebullioskopie herangezogen werden. Als solche kommen die osmotische Steighöhenmethode[2]) oder die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten[3]) in Frage. Mit der Anwendung dieser Verfahren

[1]) Vgl. B. **63**, 222 (1930).

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Zur Kenntnis der allgemeineren Solvatationsgleichung kolloider Systeme. Kolloid.-Zeitschrift. **49**, 61 (1929).

[3]) Vgl. D. Krüger, Diffusionsversuche an Kautschuklösungen. Gummizeitung **42**, 1471 (1928); R. O. Herzog und D. Krüger, Über die Dispergierbarkeit organischer Kolloide; Naturwissenschaften **14**, 599 (1926); L. W. Öholm, Die freie Diffusion der Nichtelektrolyte. Z. physikal. Chemie, **70**, 378 (1910).

Digitized by Google

auf die synthetischen organischen Kolloide war ich vor etwa 2 Jahren beschäftigt, als Herr Prof. Berl, Darmstadt, Herrn Prof. Staudinger darauf aufmerksam machte, daß er die Bargersche Methode der isothermen Destillation abgeändert habe und mit gutem Erfolg bei höher molekularen Substanzen anwende. Er sandte einige seiner Apparate[1]) an das Freiburger Institut. Die Molekulargewichtscapillaren von Herrn Prof. Berl bildeten die Anregung zu den Versuchen, die im folgenden beschrieben sind, und die dahin gehen, die isotherme Destillation zu einer möglichst genauen Molekulargewichtbestimmungsmethode auszuarbeiten, welche auch bei makromolekularen Stoffen noch angewendet werden kann.

Beschreibung des Apparates.

Bei dem Versuch, die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der isothermen Destillation empfindlicher zu gestalten, als es mit Hilfe der Bargerschen[2]) Capillaren möglich ist, waren folgende Punkte wegleitend.

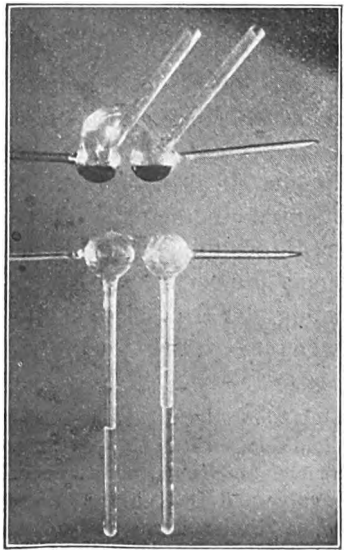


Fig. 1.

1. Die beiden Lösungen müssen während der Destillation dünne Schichten mit möglichst großer Oberfläche darstellen.

2. Kleinste Volumänderungen der Lösungen müssen sehr genau feststellbar sein.

3. Zur Erzielung einer großen Diffusionsgeschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle muß der Raum zwischen den Flüssigkeitsmenisken evakuiert sein.

So kam ein Apparat zustande, wie ihn Fig. 1 wiedergibt. Zwei Kugeln von etwa

[1]) Vgl. vorstehende Abhandlung von E. Berl und O. Hefter.

[2]) Vgl. P. Ch. S. 19, 121 (1903); ferner B. 37, 1754 (1904).

Digitized by Google

40 mm Durchmesser sind durch eine U-Röhre von 25 mm lichter Weite verbunden und dienen zur Aufnahme von je 5 ccm der Lösungen.[1]) Jede Kugel trägt eine graduierte Meßröhre von 10 ccm Inhalt und einer Einteilung in $^1/_{10}$ ccm; ferner ein seitliches Ansatzrohr zum Einfüllen der Lösungen und Evakuieren des Apparates.[2]) Durch Drehen des Apparates um 90° werden die Lösungen aus den Kugeln in die Meßröhren und umgekehrt übergeführt.

Orientierende Destillationsversuche.

Füllt man in die eine Kugel des beschriebenen Apparates die verdünnte Lösung eines nicht flüchtigen Stoffes in einem tiefsiedenden Lösungsmittel, in die andere das reine Lösungsmittel, und verfolgt den zeitlichen Gang der isothermen Destillation durch jeweilige Volumablesung in den Meßröhren, so zeigt sich eine regelmäßige Destillation von Lösungsmittel in die Kugel mit der Lösung. (Vgl. Fig. 2 und 3.)

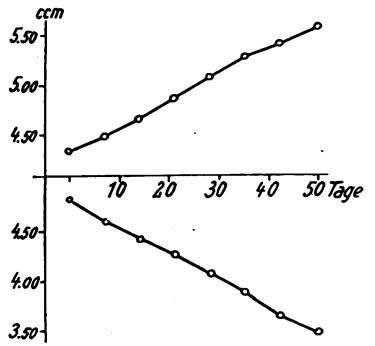


Fig. 2.

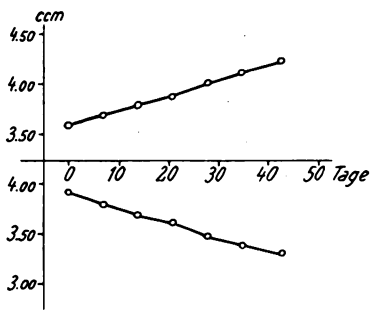


Fig. 3.

Bei den folgenden graphischen Darstellungen ist auf der Abszisse die Dauer der Destillation in Tagen aufgetragen, während die Ordinate die beiden Lösungsvolumina in ccm wiedergibt. Fig. 2 entspricht einer

[1]) Anfänglich wurden die Kugeln direkt aneinandergeschmolzen, so daß eine kreisförmige Öffnung von etwa 20 mm Weite vorhanden war. Dabei trat ein starkes Überkriechen der Lösungen ein.

[2]) Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma G. Riedel (Laboratoriumsgeräte) Leipzig C 1, Liebigstr. 1 b zum Preis vom 8.65 Rm. hergestellt.

Digitized by Google

verdünnten Azobenzollösung in Benzol (0,144 g Subst. in 100 g Lösungsmittel; entsprechend 0,0068 Molen pro Liter), Fig. 3 einer Acetanilidlösung in Äther (0,115 g in 100 g Lösungsmittel; entspr. 0,0055 Molen pro Liter).

Befindet sich in beiden Kugeln das reine Lösungsmittel, so findet keine merkliche Volumänderung statt, wie Fig. 4 (Benzol) und Fig. 5 (Äther) zeigen. Die kleinen Abweichungen

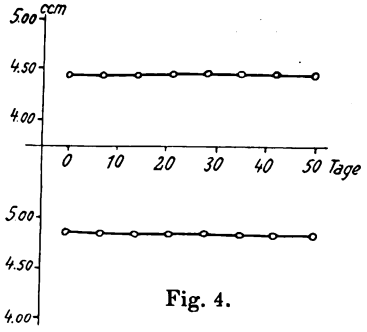


Fig. 4.

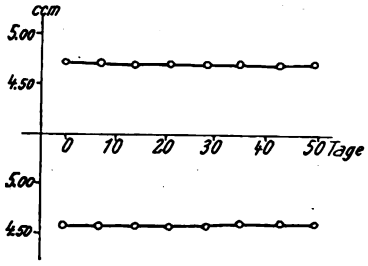


Fig. 5.

von etwa 0,02 ccm sind durch Temperaturschwankungen des Flüssigkeitsbades bedingt, in dem sich die Apparate während der Destillation befinden. (Vgl. Versuchsteil S. 258.) *Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die isotherme Destillation in den Kugelapparaten rasch und gleichmäßig verläuft, daß durch das Überführen der Lösungen in die Meßröhren und umgekehrt keine Fehler auftreten, und daß die Temperatur während der Destillation genügend konstant ist.*

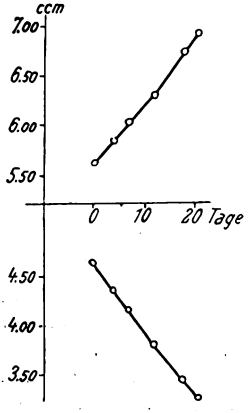


Fig. 6.

Einfluß des Evakuierens auf die Destillationsgeschwindigkeit.

Unter gleichen Konzentrationsverhältnissen verläuft die isotherme Destillation in einem evakuierten Ap-

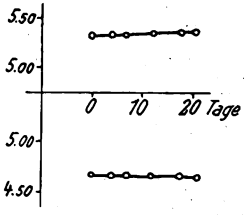


Fig. 7.

Digitized by Google

parat etwa 30mal rascher als in einem unter Atmosphärendruck zugeschmolzenen. Fig. 6 zeigt die Volumänderungen einer 1-proc. benzolischen Azobenzollösung und reinem Benzol unter Vakuum, Fig. 7 das Verhalten derselben Lösungen bei gewöhnlichem Druck.

Versuche mit Substanzen bekannten Molekulargewichts.

Barger und Rast, sowie Berl bestimmen die Molekulargewichte nach der isothermen Destillation durch Serienversuche, wobei die zu untersuchende Lösung zwischen eine solche mit höherem und eine solche mit tieferem Dampfdruck eingegabelt wird. Im vorstehend beschriebenen Kugelapparat ist die Destillationsgeschwindigkeit dank der großen Flüssigkeitsoberflächen und des Vakuums sehr groß, so daß sich in absehbarer Zeit das Destillationsgleichgewicht einstellt, wobei die Lösungen gleiche molare Konzentrationen aufweisen. An Stelle einer Versuchsreihe bei den übrigen Verfahren, wobei in jedem Apparat nur die Destillationsrichtung festgestellt wird, tritt hier ein einziger Versuch mit vollständiger isothermer Destillation.[1]) Um von der Genauigkeit dieses Verfahrens ein Bild zu geben, sind im folgenden die Resultate einiger Molekulargewichtsbestimmungen an bekannten Substanzen nebst den entsprechenden Volum-Zeit-Diagrammen angeführt.

In der ersten Kolonne stehen die Mengen der aufgelösten Stoffe, in der zweiten die molaren Konzentrationen am Ende der Destillation in Molen pro Liter, in der dritten die Gleichgewichtsvolumina, in der vierten die gefundenen und die berechneten Molekulargewichte; die letzte Kolonne verweist auf die entsprechenden Volum-Zeit-Diagramme, die unmittelbar nach der Tabelle stehen. Lösungsmittel ist bei 5 Versuchen Benzol, bei Naphtalin und Azobenzol dagegen Tetrachlorkohlenstoff.

---

[1]) Serienversuche würden mit dem Kugelapparat zufolge seiner großen Raumbeanspruchung und seines ziemlich erheblichen Preises sehr erschwert sein. Der Preis spielt zwar insofern eine kleinere Rolle, als die Apparate beliebig oft zu verwenden sind, indem man die seitlichen Einfüllröhren immer wieder neu ansetzen kann, sobald sie durch das Abschmelzen beim Evakuieren zu kurz geworden sind.

Digitized by Google

1	2	3		4		5
Substanzen	Mole pro Liter	Volumina		Molekulargew.		Figur
		gef.	ber.	gef.	ber.	
0,0979 g Azobenzol . . .	0,128	4,17	4,16	181,4	182,1	8
0,1457 g Azobenzol . . .		6,18	6,19			
0,0522 g Cholesterin . .	0,033	4,08	4,07	384,3	386,4	9
0,0826 g Cholesterin . .		6,42	6,43			
0,1617 g Naphtalin . . .	0,208	6,08	6,10	128,9	128,1	10
0,1490 g Azobenzol . . .		3,97	3,95			
0,0596 g Acetanilid . . .	0,050	8,60	8,64	139,0	135,1	11
0,0447 g Pentatriakontan .		1,82	1,78			
0,0630 g Cholesterin . .	0,027	6,06	6,09	391,5	386,4	12
0,0614 g Pentatriakontan .		4,69	4,66			
0,0402 g Acetanilid . . .	0,039	7,43	7,47	137,8	135,1	13
0,0457 g Cholesterin . .		3,01	2,97			

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, stimmen die gefundenen Molekulargewichte mit den berechneten gut überein; bei den ersten drei Versuchen sind die Abweichungen kleiner als ein, bei den folgenden etwa 2 Proc. Diese Bestimmungen wurden in einem geheizten Thermostaten bei 65° ausgeführt, wobei die Volumablesungen mit Fehlern bis 0,05 ccm behaftet sind; und darauf sind auch die größeren Abweichungen in den Molekulargewichten zurückzuführen. Aus den Diagrammen geht hervor, daß die Volumina der Lösungen sich asymptotisch den Gleichgewichtswerten nähern.

Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigt nur der Versuch mit Naphtalin und Azobenzol (Fig. 10). Das eine Volumen sinkt erst rasch, um nachher langsam und fast linear wieder anzusteigen. Dies ist auf den hohen Dampfdruck des Naphtalins zurückzuführen, demzufolge es wie das Lösungsmittel, nur langsamer, von einer Kugel in die andere destilliert. Die der Berechnung des Molekulargewichts zugrunde gelegten Volumina sind aus den Kurven durch Extrapolation ermittelt worden.[1]) Beim zweiten Versuch (Fig. 9) wurde nach einigen Tagen etwas Lösungs-

[1]) Vgl. Versuchsteil S. 263.

Digitized by Google

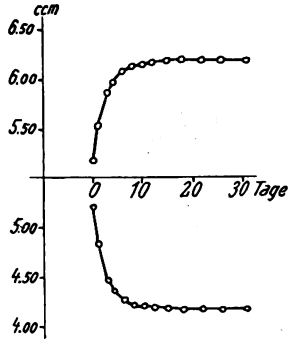


Fig. 8.

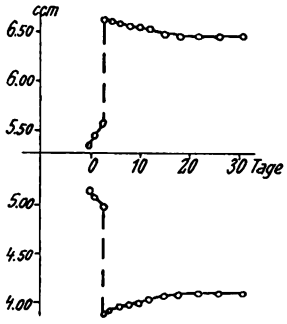


Fig. 9.

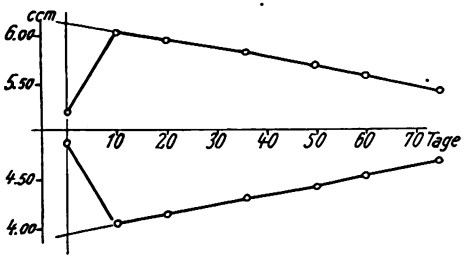


Fig. 10.

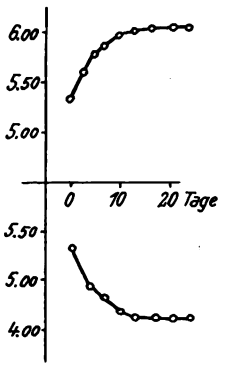


Fig. 12.

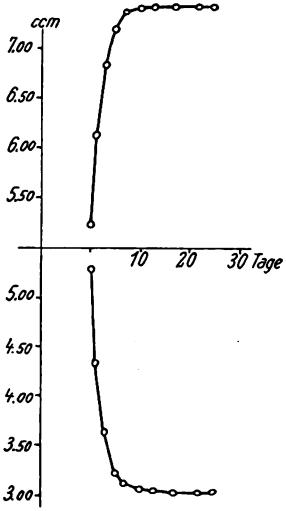


Fig. 13.

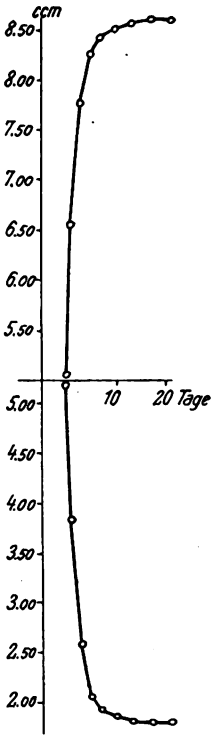


Fig. 11.

Digitized by Google

mittel durch ungleiches Erwärmen der Kugeln destilliert, um die Gleichgewichtseinstellung rascher zu erreichen.[1])

Molekulargewichtsbestimmungen an hochmolekularen Stoffen.

Im folgenden sind noch einige Bestimmungen an hochmolekularen Substanzen angeführt. Bei solchen gilt die einfache van't Hoffsche Beziehung zwischen osmotischem Druck und Molekulargewicht bei einigermaßen konzentrierten Lösungen nicht mehr, wie in neuerer Zeit von verschiedener Seite betont wird.[2]) Bei den folgenden Versuchen handelt es sich um relativ verdünnte Lösungen, deshalb wurde bei der Berechnung des Molekulargewichts die Annahme gemacht, daß man sich noch im Gebiete der normalen osmotischen Drucke befinde.[3])

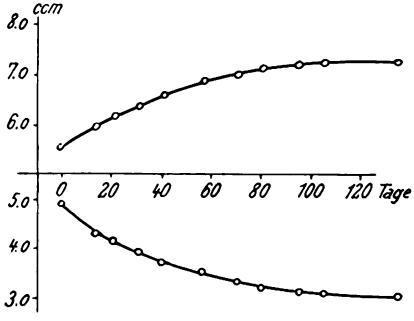


Fig. 14.

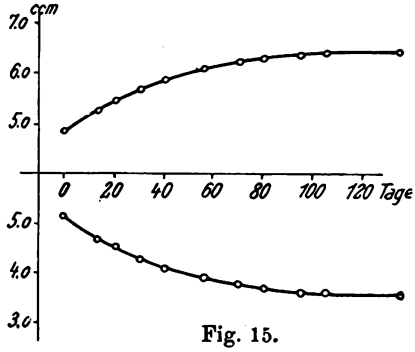


Fig. 15.

[1]) Vgl. Versuchsteil S. 259.

[2]) Vgl. z. B. Wo. Ostwald. Koll.-Zeitschr. **49**, 61 (1929).

[3]) Eine gewisse Berechtigung zu dieser Annahme geben die neuen Viskositätsuntersuchungen von Staudinger und Heuer. Vgl. z. B. **B. 62**, 2933 (1929). Danach zeigen Lösungen mit erheblicher Assoziation der Teilchen, also Lösungen mit abnormen osmotischen Drucken stark temperaturabhängige Viscositäten. Die Viscositäten der Lösungen wie sie bei den obigen Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wurden, werden aber nur wenig temperaturabhängig sein. Es sind eingehende Untersuchungen über die Solvatationsverhältnisse organischer Kolloide mit Hilfe des neuen Molekulargewichtsapparates geplant.

Digitized by Google

Cyclokautschuk.[1]) Ein Cyclokautschuk, der in Benzol in 1—4-proc. Lösung kryoskopisch ein Molekulargewicht von 8000 ergab, wurde nach der Methode der isothermen Destillation ebenfalls in Benzol, aber bei höheren Konzentrationen untersucht.

Fig. 14. 0,8730 g Cyclokautschuk in 7,40 ccm: Molgew. **6700**
0,0096 g Azobenzol in 3,00 ccm.
Fig. 15. 0,3580 g Cyclokautschuk in 3,55 ccm: Molgew. **6300**
0,0189 g Azobenzol in 6,47 ccm.

Kautschuk in Menthol. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von gereinigtem Kautschuk wurden in Menthol zuerst von Pummerer ausgeführt, wobei sich Werte

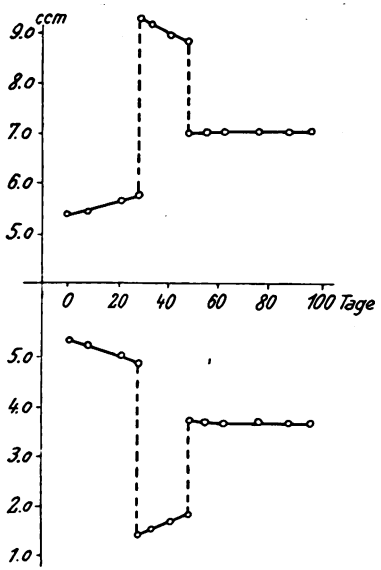


Fig. 16.

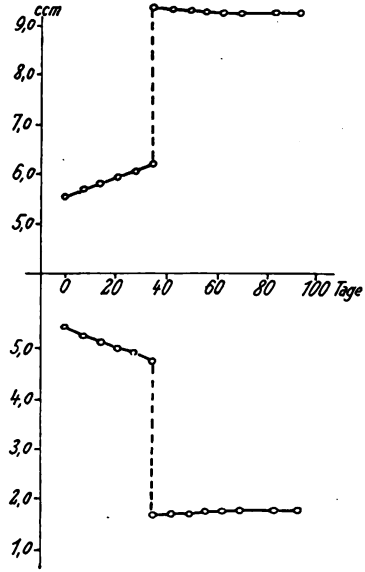


Fig. 17.

zwischen 500 und 1300 ergaben.[2]) Von Staudinger und Bondy[3]) wurden die Bestimmungen wiederholt und dabei die Beobachtung gemacht, daß die Depressionen je nach den Versuchsbedingungen stark schwanken und die Werte für

[1]) Vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 (1929).
[2]) Ber. 60, 2167 (1927). [3]) Ber. 61, 2579 (1928).

Digitized by Google

die Molekulargewichte demnach nicht zuverlässig sind. Nach der Methode der isothermen Destillation ergeben sich tatsächlich erheblich größere Werte als nach dem Gefrierverfahren.

Fig. 16.	0,5420 g Kautschuk	in 7,15 ccm:	Molgew.	5600
	0,0239 g Pentatr.	„ 3,60 ccm		
„ 17.	0,2122 g Kautschuk	„ 9,10 ccm:	„	4600
	0,0048 g Pentatr.	„ 1,90 ccm		

Trotzdem beim Einfüllen des Kautschuks der Luftsauerstoff möglichst ausgeschlossen wurde, kann eine geringe Oxydation stattgefunden haben, die während der Destillationsdauer von etwa 100 Tagen und bei einer Temperatur von 65° eine Molekülzerkleinerung bewirkt haben kann.

Balata.[1]) Aus Balata-Latex wurde der reine Kohlenwasserstoff gewonnen und fraktioniert. Von dem unfraktionierten Gemisch und von der leichtest löslichen Fraktion wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der isothermen Destillation in CCl_4 ausgeführt. Beide Stoffe gaben in Benzol kryoskopisch keine meßbare Depression.

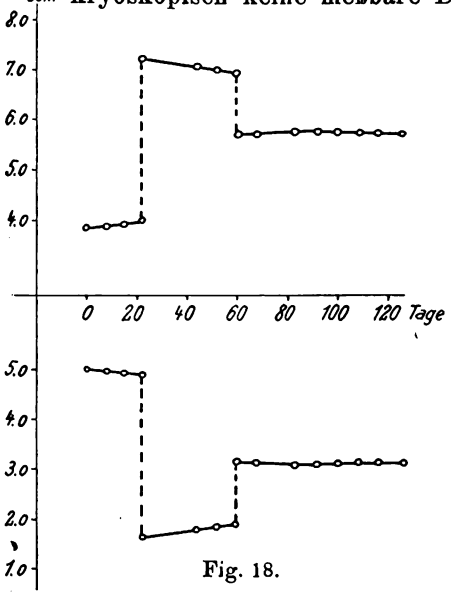


Fig. 18.

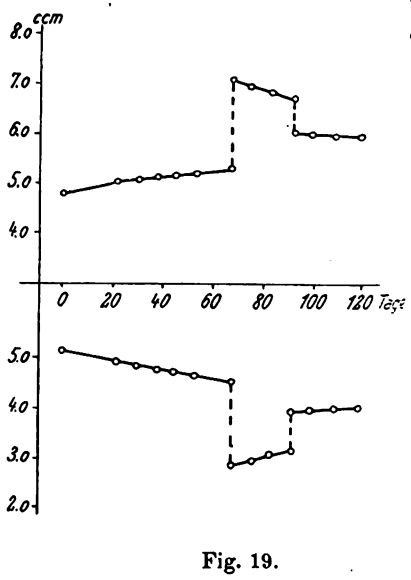


Fig. 19.

[1]) Die Isolierung des Kohlenwasserstoffs und die Molgewbest. wurden von H. F. Bondy ausgeführt.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffgemisch.

Fig. 18. 0,1570 g Balata in 5,70 ccm: Molgew. 21000
0,00207 g Pentatr. „ 3,20 ccm

Leichtest lösliche Frakt.

Fig. 19. 0,1488 g Balata in 6,00 ccm: Molgew. 12000
0,00413 g Pentatr. „ 4,00 ccm

Einzelheiten über die Handhabung der Apparate.

Das Beschicken der Apparate. Die Apparate werden sorgfältig mit Chromsäure–Schwefelsäure gewaschen, mit dest. Wasser gespült und an der Vakuum-, eventuell Hochvakuum-Pumpe getrocknet.

Bei mäßig empfindlichen Molekulargewichtsbestimmungen werden die Substanzen in Form abgewogener Pastillen durch die beiden Einfüllröhren in den Apparat gegeben, wobei darauf zu achten ist, daß an den Röhrenwandungen nichts haften bleibt. Dies läßt sich leicht erreichen, wenn die Pastillen kompakt sind und die Röhren beim Einwerfen senkrecht gehalten werden. Man befördert die Pastillen durch geeignetes Kippen des Apparates in die beiden graduierten Röhren. Aus einer Pipette werden etwa 5 ccm Lösungsmittel durch jede Einfüllröhre in die Kugeln und von da in die Meßröhren fließen gelassen. Nun wird durch den Apparat einige Minuten ein trockener Gasstrom (Kohlensäure oder Stickstoff) geleitet, der erstens die Einfüllröhren von dem anhaftenden Lösungsmittel befreit und zweitens den Sauerstoff verdrängt, so daß beim darauffolgenden Abschmelzen der Röhren keine Explosion stattfinden kann. Hierauf werden die Öffnungen der Einfüllröhren mit dichten Wattepfropfen verschlossen.

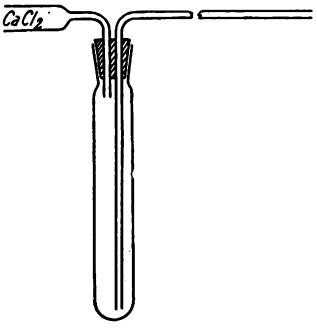


Fig. 20.

Bei sehr genauen Bestimmungen wiegt man die Substanzen in mit Glasstopfen verschließbare Röhrchen von nebenstehender Form ein. Fig. 20. (Bei kleinen Mengen unter Verwendung der Mikrowage). Das Lösungsmittel wird aus der

Digitized by Google

Vorratsflasche, wo es über einem guten Trockenmittel steht, vermittels eines Hebers in die Wägeröhrchen zu den Substanzen gedrückt und seine Menge gravimetrisch bestimmt. Nachdem die Stoffe gelöst sind, wird der Glasstopfen jedes Wägerohres durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen ersetzt, der ein $CaCl_2$-Rohr und ein dünnes, rechtwinklig gebogenes Rohr trägt. Der eine Schenkel davon muß bis auf den Boden des Wägerohres reichen, der andere muß etwas länger als die Einfüllröhre des Apparates sein und in diese hineinpassen. Durch den Molekulargewichtsapparat wird wie oben ein trockener Gasstrom geleitet, bis die Luft vollständig verdrängt ist. Dann wird der Gasstrom stark verlangsamt, durch die offene Einfüllröhre das lange Rohr des Wägeglases bis an die gegenüberliegende Wand der Kugel eingeführt, und durch Blasen in das Chlorkalziumrohr die Lösung in den Apparat gedrückt. In gleicher Weise verfährt man mit der zweiten Lösung. Die Einfüllröhren werden wie oben mit dichten Wattepfropfen verschlossen.

Das Zuschmelzen der Apparate. Da man den gefüllten Apparat nicht mehr beliebig drehen kann, muß man zum Abschmelzen der Einfüllröhren zwei Gebläseflammen verwenden, deren Spitzen sich unter einem stumpfen Winkel berühren. Die eine Einfüllröhre wird etwa 5 cm vom freien Ende entfernt zu einer engen, aber starkwandigen Capillare ausgezogen, was auf die erwähnte Weise sehr gut geht, trotzdem sich die Apparate um die Einfüllröhren als Axen nur um etwa 90° schwenken lassen. Die zweite Einfüllröhre wird abgeschmolzen. Hierauf werden die Meßröhren mit den Lösungen (am besten in zwei engen Dewardgefäßen) in Kohlensäure—Äther gekühlt, der Apparat durch die Capillare hoch evakuiert und diese mit einer Mikroflamme abgeschmolzen.

Der Thermostat. Für die Versuche bei Zimmertemperatur wurde eine hölzerne Tonne von 70 cm Durchmesser und 60 cm Tiefe mit Wasser gefüllt, und die Apparate an einem einfachen Stativ aus Kupferblech in horizontaler Lage in diese versenkt. Trotzdem die Thermostatenflüssigkeit sämtlichen Schwankungen der Außenluft ausgesetzt war, die bis 5° betrugen, verliefen die Destillationen störungs-

Digitized by Google

frei, ein Zeichen dafür, daß zwischen den Kugeln eines Apparates nie ein Temperaturgefälle eintrat.

Für Versuche bei höheren Temperaturen wurde ein Thermostat verwendet, der aus einem doppelwandigen Kupferkasten bestand. Geheizt wurde mit den Dämpfen eines bei der gewünschten Temperatur siedenden Lösungsmittels (Methylalkohol, Benzol usw.), die sich zwischen den beiden Wänden befanden und in einem Rückflußkühler dauernd kondensiert wurden. Der Kasten war ebenfalls mit einer Thermostatenflüssigkeit gefüllt.

Das Ablesen der Volumina. Die Apparate im Thermostaten von Zimmertemperatur werden samt dem Stativ aus dem Wasser gehoben, jeder Apparat um 90° gedreht, ohne ihn an den Kugeln oder an den Meßröhren zu berühren. In dieser Lage, mit vertikal nach unten gerichteten Meßröhren, werden die Apparate wieder in den Thermostaten gegeben, wo sie auf der Oberfläche schwimmen. Nach 5—30 Minuten, je nach der Viscosität der Lösungen, sind diese quantitativ in die Meßröhren abgeflossen. Die Volummessungen sind auf 0,01—0,02 ccm reproduzierbar.

Bei den Versuchen im Heizthermostaten werden die Apparate in derselben Weise gekippt, dann aber in ein Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur gebracht, wo sie während des Abfließens der Lösungen verbleiben. Auch hier sind die Meßfehler nicht größer als 0,02 ccm. Bei den drei letzten Testbestimmungen der Tabelle S. 252 handelte es sich um Lösungen, die bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt waren, so daß die Volumina in der Hitze abgelesen werden mußten. Die Apparate wurden dem Thermostaten entnommen, rasch gekippt, die Lösungen nur kurze Zeit abfließen gelassen und die Volumina gleich abgelesen. Die Ablesegenauigkeit war dabei 0,03—0,05 ccm wegen der andauernden Volumverkleinerung durch die fortschreitende Abkühlung.

Beschleunigte Einstellung der Gleichgewichtsvolumina.

Wie eine beschleunigte Einstellung der Gleichgewichtsvolumina erzielt werden kann, soll am Beispiel der Molekulargewichtsbestimmung von Kautschuk in Menthol gezeigt werden (vgl. S. 255, Fig. 16 und S. 265). Durch die ersten Volumablesungen wird festgestellt, daß das Volumen der Kautschuklösung zunimmt (0,39 ccm in 28 Tagen). Nun

Digitized by Google

wird die Kugel mit der Pentatriakontanlösung in einem Luftbad etwa 2 Stunden auf 80° erwärmt, während die andere Kugel mit laufendem Wasser abgekühlt wird. Dadurch sublimiert ein Teil des Menthols in die Kugel mit der Kautschuklösung; das Volumen dieser Lösung ist auf 9,32 ccm angestiegen. Bei der jetzt einsetzenden isothermen Destillation sinkt das Volumen um 0,42 ccm in 20 Tagen. Daraus folgt, daß das Gleichgewichtsvolumen der Kautschuklösung zwischen 5,76 und 8,90 ccm liegen muß. Da ferner die Destillationsgeschwindigkeit um so kleiner wird, je näher das Volumen bei der Gleichgewichtslage sich befindet, so läßt sich aus den beobachteten Geschwindigkeiten die gesuchte Lage annähernd berechnen. Das Intervall: 8,90 ccm − 5,76 ccm = **3,14** ccm wird so in zwei Teile zerlegt, daß sich diese wie die Destillationsgeschwindigkeiten: $\frac{0{,}39 \text{ ccm}}{28 \text{ Tage}}$ und $\frac{0{,}42 \text{ ccm}}{20 \text{ Tage}}$ verhalten. Diese Teile sind 1,89 bzw. 1,25 ccm und das gesuchte Gleichgewichtsvolumen ist 8,90 ccm − 1,89 ccm = 7,01 ccm oder, auf die andere Weise berechnet: 5,76 ccm + 1,25 ccm = 7,01 ccm. Durch eine zweite nicht isotherme Destillation wird dieses Volumen möglichst genau realisiert (7,00 ccm im erwähnten Beispiel). Das wirkliche Gleichgewichtsvolumen (7,15 ccm) liegt sehr nahe bei diesem Wert und stellt sich relativ rasch ein.

Berechnung der Molekulargewichte. In den Fällen, wo die Substanzen als abgewogene Pastillen eingefüllt werden, läßt sich das Molekulargewicht X aus diesen Substanzmengen G_1 und G_2, aus den Gleichgewichtsvolumina V_1 und V_2 und aus dem einen bekannten Molekulargewicht M_2 nach folgender Formel berechnen:

$$X = M_2 \frac{G_1 V_2}{G_2 V_1}.$$

Diese Gleichung gilt nur unter der Bedingung, daß die Dichten der beiden Lösungen gleich sind. Dies ist aber, da es sich um verdünnte Lösungen handelt, sehr weitgehend der Fall.

Bei den Versuchen, wo die Lösungen in den Wägeröhren hergestellt werden, hat man die Substanzmengen G_1 und G_2 erst zu berechnen. Man kennt hier in jedem Wägerohr die Gewichtsmengen der Substanz (g) und des Lösungsmittels (l). Aus den Dichten von Substanz und Lösungsmittel kann man unter der Annahme, daß die Volumina sich bei der Auflösung additiv verhalten, das Volumen der Lösung in jedem Wägeglas berechnen (v). Ein Teil dieses Volumens wird nun in die Meßröhre des Apparates gedrückt

Digitized by Google

und kann dort abgelesen werden (V). Für die gesuchten Gewichtsmengen $G_{1,2}$ ergeben sich dann die Beziehungen:

$$G_{1,2} = g_{1,2} \frac{V_{1,2}}{v_{1,2}}.$$

Beschreibung der einzelnen Versuche.

1. *Azobenzol in Benzol/Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 2.

G_1: 0,0055 g G_2: 0,0000 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	4,35	4,83
7	4,50	4,60
14	4,68	4,43
21	4,87	4,26
28	5,06	4,08
35	5,24	3,90
42	5,36	3,77
50	5,53	3,62

Konz. am Anfang: 0,0068 Mole.

2. *Benzol/Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 4.

G_1: 0,0000 g G_2: 0,0000 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	4,48	4,88
7	4,45	4,85
14	4,47	4,83
21	4,47	4,86
28	4,47	4,87
35	4,47	4,86
42	4,47	4,85
50	4,45	4,86

3. *Acetanilid in Äther/Äther.* t: etwa 20°. Fig. 3.

G_1: 0,0030 g G_2: 0,0000 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	3,50	3,92
42	4,25	3,31

Konz. am Anfang: 0,0065 Mole.

Digitized by Google

4. *Äther/Äther.* t: etwa 20°. Fig. 5.

G_1: 0,0000 g G_2: 0,0000 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	4,72	4,58
50	4,70	4,60

5. *Axobenzol in Benzol/Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 6.

G_1: 0,0483 g G_2: 0,0000 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	5,64	4,63
4	5,88	4,36
7	6,07	4,16
12	6,33	3,82
18	6,78	3,42
21	6,96	3,28

Konz. am Anfang: 0,047 Mole.

6. *Axobenzol in Benzol/Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 7.
P: 760 mm.

G_1: 0,0457 g G_2: 0,0000 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	5,33	4,68
4	5,34	4,68
7	5,34	4,67
12	5,36	4,66
18	5,36	4,66
21	5,37	4,64

Konz. am Anfang: 0,048 Mole.

7. *Axobenzol/Axobenzol in Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 8.

G_1: 0,0979 g G_2: 0,1457 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	5,20	5,17
31	4,17	6,18

Konz. am Ende: 0,128 Mole.

Molgew. Gef. 181,4 Ber. 182,1.

Digitized by Google

8. *Cholesterin/Cholesterin in Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 9.

G_1: 0,0522 g G_2: 0,0826 g.

Tage	V_1 ccm	V_2 ccm
0	5,14	5,34
3	4,96	5,55
—	—	—
3	3,88	6,62
31	4,08	6,42

Konz. am Ende: 0,033 Mole.

Molgew. Gef. 384,3 Ber. 386,4.

9. *Naphtalin/Azobenzol in Tetrachlorkohlenstoff.* t: etwa 20°. Fig. 10.

	Naphtalin	*Azobenzol*
g:	0,1641 g (0,14 ccm)	0,1519 g (0,13 ccm)
l:	8,200 g (5,14 ccm)	7,823 g (4,91 ccm)
v:	5,28 ccm	5,04 ccm
V:	5,21 ccm	4,95 ccm
G:	0,1617 g	0,1490 g.

Tage	ccm	ccm
0	5,21	4,95
10	5,99	4,06
74	5,38	4,67
Änderung in 64 Tagen	0,61	0,61
„ „ 10 „	0,09	0,09
Gleichgewichtsvol.:	6,08	3,97

Konz. am Ende: 0,208 Mole.

Molgew. Gef. 128,9 Ber. 128,1.

10. *Acetanilid/Pentatriakontan in Benzol.* t: 65°. Fig. 11.

	Acetan.	*Pentatr.*
G:	0,0596 g	0,0447 g.

Tage	ccm	ccm
0	5,05	5,20
21	8,60	1,82

Konz. am Ende: 0,050 Mole.

Molgew. Gef. 139,0 Ber. 135,1.

Digitized by Google

11. *Cholesterin/Pentatriakontan in Benzol.* t: 65°. Fig. 12.

	Cholest.	*Pentatr.*
G:	0,0630 g	0,0614 g.

Tage	ccm	ccm
0	5,32	5,32
24	6,06	4,69

Konz. am Ende: 0,027 Mole.

Molgew. Gef. 391,5 Ber. 386,4.

12. *Acetanilid/Cholesterin in Benzol.* t: 65°. Fig. 13.

	Acetan.	*Cholest.*
G:	0,0402 g	0,0457 g.

Tage	ccm	ccm
0	5,22	5,28
24	7,43	3,01

Konz. am Ende: 0,039 Mole.

Molgew. Gef. 137,8 Ber. 135,1.

13. *Cyclokautschuk/Azobenzol in Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 14.

	Cyclokaut.	*Azobenz.*
g:	0,9420 g (0,95 ccm)	0,0099 g (0,01 ccm)
l:	4,401 g (5,03 ccm)	4,477 g (5,01 ccm)
v:	5,98 ccm	5,02 ccm
V:	5,55 ccm	4,90 ccm
G:	0,8730 g	0,0096 g

Tage	ccm	ccm
0	5,55	4,90
140	7,40	3,00

Konz. am Ende: 0,017 Mole.

Molgew.: 6700.

14. *Cyclokautschuk/Azobenzol in Benzol.* t: etwa 20°. Fig. 15.

	Cyclokaut.	*Azobenzol.*
g:	0,3830 g (0,39 ccm)	0,0200 g (0,02 ccm)
l:	4,530 g (5,20 ccm)	4,466 g (5,11 ccm)
v:	5,50 ccm	5,13 ccm
V:	5,15 ccm	4,85 ccm
G:	0,3580 g	0,0189 g

Digitized by Google

Tage	ccm	ccm
0	5,15	4,85
140	3,55	6,47

Konz. am Ende: 0,017 Mole.
Molgew.: 6300.

15. *Kautschuk/Pentatriakontan in Menthol.* t: 65°. **Fig. 16.**

Kautschuk. *G*: 0,5420 g — *Pentatr.* *G*: 0,0239 g

Tage	ccm	ccm
0	5,37	5,32
28	5,76	4,84
—	—	—
28	9,32	1,42
48	8,90	1,82
—	—	—
48	7,00	3,70
90	7,15	3,60

Konz. am Ende: 0,013 Mole.
Molgew.: 5600.

16. *Kautschuk/Pentatriakontan in Menthol.* t: 65°. Fig. 17.

Kautschuk *G*: 0,2122 g — *Pentatr.* *G*: 0,0048 g

Tage	ccm	ccm
0	5,53	5,46
36	6,23	4,76
—	—	—
36	9,36	1,65
92	9,10	1,90

Konz. am Ende: 0,0051 Mole.
Molgew.: 4600.

17. *Balata/Pentatriakontan in Tetrachlorkohlenstoff.* t: 20°. **Fig. 18.**

	Balata	*Pentatr.*
g:	0,1950 g (0,19 ccm)	0,002184 g (0,00 ccm)
l:	0,4877 g (4,70 ccm)	8,2605 g (5,18 ccm)

Digitized by Google

	Balata	*Pentatr.*
v:	4,89 ccm	5,18 ccm
V:	3,94 ccm	4,92 ccm
G:	**0,1570 g**	**0,00207 g**

Tage	ccm	ccm
0	3,84	4,99
21	3,97	4,88
—	—	—
21	7,19	1,68
50	6,96	1,87
—	—	—
59	5,71	3,11
125	**5,70**	**3,20**

Konz. am Ende: 0,0013 Mole.

Molgew.: 2100.

18. *Leicht lösliche Balata / Pentatriakontan in CCl_4.* t: 20°. **Fig. 19.**

	Balata	*Pentatr.*
g:	0,1714 g (0,16 ccm)	0,004403 g (0,01 ccm)
l:	8,3914 g (**5,26** ccm)	8,9276 g (**5,60** ccm)
v:	5,42 ccm	5,61 ccm
V:	4,70 ccm	5,26 ccm
G:	**0,1488 g**	**0,00413 g**

Tage	ccm	ccm
0	4,79	5,14
68	5,32	4,60
—	—	—
68	7,10	2,82
92	6,78	3,19
—	—	—
92	6,55	3,95
119	**6,00**	**4,00**

Konz. am Ende: 0,0021 Mole.

Molgew.: 12000.

Digitized by Google

Über den Abbau der Huminsäuren zu Benzolcarbonsäuren und Nitrophenolen;

von *Walter Fuchs* und *Wilhelm Stengel.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingelaufen am 14. Januar 1930.)

1. Die primäre Oxydation der Huminsäuren.

Die natürlichen Huminsäuren bilden, wie wir durch das Studium der erschöpfenden Methylierung von Huminsäuren aus Braunkohlen erkannt haben, *eine Gruppe natürlicher Oxycarbonsäuren.*[1]) Sie lassen sich durch gelinde Oxydation mit 5 n-Salpetersäure bei höchstens 60° in fast quantitativer Ausbeute in Oxydationsprodukte überführen, die den ursprünglichen Huminsäuren noch sehr nahe stehen, aber in organischen Lösungsmitteln, besonders Aceton, löslich sind. Diese Oxydationsprodukte wurden bisher fälschlich als „Nitrohuminsäure" bezeichnet. *Nach unseren Untersuchungen ist die „Nitrohuminsäure" wahrscheinlich das Nitroso-Derivat einer Oxy-oxo-carbonsäure vom ungefähren Molekulargewicht 1300.*[2]) Substanzen, die mit den sogenannten „Nitrohuminsäuren" nahe verwandt sind, entstehen anscheinend ganz allgemein durch den ersten Angriff der verschiedensten Oxydationsmittel auf Huminsäuren. *Man kann diese Produkte einer primären Oxydation als Dehydrohuminsäuren auffassen.*

2. Der oxydative Abbau der Huminsäuren.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution der Huminsäuren haben wir das erste Oxydationsprodukt der Kasseler Huminsäure (ihre sogenannte „Nitrohuminsäure") weiter oxydiert. Über energische Oxydationen von Huminsäuren liegen zahlreiche Angaben und auch mehrere Zusammen-

[1]) W. Fuchs u. W. Stengel, Brennstoffchemie 10, 305 (1929).
[2]) W. Fuchs, Brennstoffchemie 9, 178 (1928).

Digitized by Google

stellungen vor.[1]) Aus der Literatur ergibt sich, daß der oxydative Abbau der Huminsäuren, mag er wie immer vorgenommen werden, zu einem Gemisch vieler Substanzen führt. Besonders hervorzuheben sind die Untersuchungen von Franz Fischer und H. Schrader[2]), welche zu *Benzolcarbonsäuren* führten, sowie ferner die Untersuchungen von Tropsch und Schellenberg[3]), welche ein in seiner Konstitution allerdings nicht ganz aufgeklärtes *Trinitrodioxybenzol* erhielten.

Die energische Weiteroxydation der „Nitrohuminsäure" als des ersten Oxydationsproduktes sollte uns Aufschlüsse über die Konstitution der Huminsäuren geben. Ebenso wie frühere Autoren hatten auch wir die Absicht, die Oxydation so zu leiten, daß sie zu einer Höchstausbeute an definierten Abbauprodukten führte. Darüber hinaus aber mußten wir nach solchen Bedingungen von Druck, Temperatur und Konzentration des Oxydationsmittels suchen, bei denen der gewünschte Abbau eben erst begann, oder anders ausgedrückt, gerade noch erfolgte. Wir wollten also unter möglichst gelinden Bedingungen eine Höchstausbeute an Abbauprodukten erzielen.

Bei der Bildung der sogenannten „Nitrohuminsäure" aus Kasseler Huminsäure bleibt das Kohlenstoffskelett der letzteren anscheinend in der Hauptsache erhalten. Wie wir fanden, genügt es zur Erzielung eines stärkeren, zur Zerschlagung dieses Skelettes führenden Abbaus, *bei etwa 90° mit halbkonzentrierter Salpetersäure* zu arbeiten.

Ein wesentlicher Punkt ist die *Dauer der Oxydation.* Durch eine Serie von Vorversuchen wurde festgestellt, daß eine Maximalausbeute an ätherlöslichen Substanzen aus Nitrohuminsäure erhalten wird, wenn nicht mehr als $1^1/_2$ Stunden oxydiert wird. Bei $1^1/_2$ stündiger Oxydation mit halbkonzentrierter Salpetersäure unterhalb 100° liefert Nitrohuminsäure aus Kasseler Huminsäure 70 Proc. ihres Gewichtes an

[1]) Vgl. z. B. O. Horn, Brennstoffchemie **10**, 362 (1929).
[2]) Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle, **V**, 235 (1921).
[3]) Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle, **VI**, 215 (1922).

Digitized by Google

wasserlöslichen nichtflüchtigen Abbauprodukten; von diesen sind mehr als 70 Proc. in Äther löslich. Bei $1^1/_2$ stündiger Einwirkung von Salpetersäure 1:1 bei 90° kann man also aus der „Nitrohuminsäure" der Kasseler Huminsäure etwa 50 Proc. ätherlösliche, nichtflüchtige Substanzen gewinnen.[1])

3. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde zunächst versucht, die in Äther lösliche Hauptmenge der Abbauprodukte durch fraktionierte Fällung mit Lösungsmitteln (und zwar Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) in identifizierbare Substanzen zu trennen. In der Tat konnte die rotbraune, in der Wärme etwas zähe Masse in eine Anzahl hellgelber, pulveriger Präparate zerlegt werden. Diese lieferten bei der Sublimation im Vakuum geringe Mengen von *Oxalsäure*, *Bernsteinsäure*, vielleicht auch etwas *Benzolcarbonsäuren*; die Hauptmenge aber war nicht sublimierbar, und verharzte überdies bei längerem Erhitzen. Es wurde daher ein anderer Trennungsweg eingeschlagen.

Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst und filtriert. Die tiefdunkle, aber klare wäßrige Lösung wurde mit Kalkmilch neutralisiert. Aus dem Filtrate der erhaltenen *Kalkfällung* wurde mit Silbernitrat eine *Gruppe von Silbersalzen* gefällt. Das von der Silberfällung ablaufende Filtrat wurde von Silber befreit und mit Äther extrahiert. Der Äther zog *Nitrophenole* aus. Durch diesen einfachen Gang erscheint das ganze Reaktionsgemisch glatt in 3 Fraktionen zerlegt; in *Kalksalze*, *Silbersalze* und *Nitrophenole*.

Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß die Dinge komplizierter liegen. Die im Oxydationsgemisch vorhandenen Substanzen haben nämlich im Gemisch zum Teil sowohl hinsichtlich ihrer Fällbarkeit als auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit nicht ganz die gleichen Eigenschaften wie nach erfolgter Trennung. Für den Fällungsgang wurde, wie erwähnt, von einer wäßrigen Lösung der Substanzen aus-

[1]) Bei einzelnen Versuchen im kleineren Maßstab waren die Ausbeuten sogar noch höher. — Bei Ausdehnung der Versuche auf andere Huminsäuren ergaben sich etwas andere Verhältnisse. Es genügt z. B. nach Versuchen mit Dr. Horn, bei der Oxydation von Nitrohuminsäure aus rheinischer Braunkohle eine Oxydationsdauer von 10 Minuten, um den erreichbaren Höchsteffekt zu erzielen.

Digitized by Google

gegangen; trotzdem fielen im Gange der Trennung auch wasserunlösliche Substanzen in nennenswerter Menge an. Am unbequemsten war es, daß mit der ersten Kalkfällung auch Substanzen ausfielen, die eigentlich erst als Silbersalze ausfallen sollten oder gar zur Nitrophenolfraktion gehörten. Dieser Umstand machte in der vorliegenden Untersuchung eine komplizierte Aufarbeitung der ersten Kalkfällung nötig, deren Einzelheiten aus dem experimentellen Teil ersichtlich sind. Durch diese Aufarbeitung wurde die zuerst erhaltene Kalkfällung weiter zerlegt; und zwar in Calciumoxalat, in andere kalkhaltige Rückstände, die sowohl in Wasser als auch in Säuren unlöslich waren, in eine Anzahl (3) weitere Silberfällungen und eine geringe Menge von Nitrophenolen.

4. Ergebnis der Aufarbeitung.

900 g Nitrohuminsäure aus Kasseler Huminsäure lieferten (nach dem Ergebnis der Trockenbestimmung der klaren, wäßrigen Lösung) 643 g (= 71 Proc.) wasserlösliche Abbauprodukte. Das Ergebnis der Aufarbeitung der letzteren ist nachstehend tabellarisch zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Menge	Metallgehalt	Organisches
1. Rückstand	60	9,3 Proc. Ca	50
2. „	145	6,5 „ „	135
Calciumoxalat	35	31,2 „ „	25
1. Silberfällung	140	50,0 „ Ag	70
2. „	360	49,2 „ „	180
3. „	30	48,5 „ „	15
4. „	220	41,2 „ „	130
Nitrophenole	40	—	40
		Summe	640 g

Einen kurzen Überblick über das Ergebnis der Aufarbeitung bringt dann noch nachstehende Tabelle 2.

Tabelle 2.

Bezeichnung	Gesamtmenge	Organisches
In Wasser unlöslich werdende Rückstände . .	205 g	185 g
Calciumoxalat	35 „	25 „
Silbersalze	750 „	395 „
Nitrophenole	40 „	40 g

Digitized by Google

5. Aufarbeitung der Silberfällungen.

Die *Silberfällungen* wurden durch Behandlung mit Methanol und Salzsäure und hernach mit Diazomethan in die Methylester der zugrunde liegenden Säuren übergeführt. Diese Ester konnten durch Behandlung mit Äther in zwei Fraktionen zerlegt werden. Die nachfolgende Tabelle 3 enthält die Ausbeuten:

Tabelle 3.

Bezeichnung	In Äther lösliche Ester	In Äther unlösliche Ester
1. Silberfällung	40 g	70 g
2. „	90 „	60 „
3. „	10 „	5 „
4. „	40 „	50 „
Summe	180 g	185 g

Die in Äther unlöslichen Ester sind gelbe, pulverige Substanzen, die zum Teil in organischen Lösungsmitteln, wie Methylglykol, löslich sind. Im Vakuum konnten sie bisher nicht destilliert werden.

Die in Äther löslichen Ester stellten nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zähflüssige, dunkelrotbraune Massen dar; sie konnten *bei Gegenwart von Silberpulver*[1]) im Vakuum destilliert werden.

Diese Hochvakuumdestillate sind leicht- bis zähflüssige, gelbe bis rötliche Flüssigkeiten, von denen die meisten beim längeren Stehen reichliche Mengen Krystalle abscheiden. Die Fraktionen lassen sich in einen krystallisierenden und einen nichtkrystallisierenden Anteil zerlegen. In den Krystallen liegen *die Ester von Benzolcarbonsäuren* vor.

Diese gut krystallisierten Verbindungen wurden nach Möglichkeit durch ihren *Mischschmelzpunkt* mit Vergleichspräparaten *identifiziert.*

Mit Sicherheit wurden auf diese Weise nachgewiesen die Methylester der *Mellithsäure* $C_6(CO_2H)_6$, der *Benzolpenta-*

[1]) Vgl. W. Fuchs, B. 60, 957 (1927).

Digitized by Google

carbonsäure, der *Pyromellithsäure* (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure), *Trimesinsäure* (1,3,5-Tricarbonsäure) und der *Mellophansäure* (1,2,3,4-Tetracarbonsäure). Der Methylester der Benzolpentacarbonsäure wurde in der größten Menge gewonnen; sie betrug etwa 10 g. Von den anderen Estern wurden durchschnittlich etwa je 5 g gewonnen.

In geringerer Ausbeute wurde ferner ein krystallisierender Ester vom Schmelzp. 118—119° erhalten, der noch nicht identifiziert werden konnte.

Genauere Untersuchungen über die neben den krystallisierenden Estern auftretenden leicht- bis zähflüssigen Ester stehen noch aus.

6. Isolierung und Identifizieruug der Nitrophenole.

Die nach der Fällung der Silbersalze verbleibenden Lösungen werden durch Versetzen mit Kochsalzlösung von Silber befreit und sind dann gelbe Flüssigkeiten, in denen Nitrophenole nachzuweisen sind. Die Isolierung der Nitrophenole kann durch erschöpfende Extraktion der stark eingeengten Lösungen mit organischen Lösungsmitteln, wie Äther oder Benzol, erfolgen. Unter den Nitrophenolen ist die Pikrinsäure quantitativ vorherrschend. Sie konnte in mehreren Fällen als Doppelverbindung mit Naphthalin rein erhalten werden. Am einfachsten erwies es sich jedoch, die *Nitrophenole durch Fällung* der eingeengten Lösungen *mit Lösungen von salzsaurem Acridin*[1]) zu isolieren. Das *Acridinpikrat* fällt bis zu einer Verdünnung von 0,3—0,5 Proc. in rund 80 Proc. Ausbeute an. Bei seinem hohen Schmelzpunkt und seinen günstigen Löslichkeitsverhältnissen gestattet es eine gute Reinigung.

Die *Pikrinsäure* bildet sich bei der Oxydation von Nitrohuminsäure in einer *Ausbeute von* 4—5 Proc. Daneben treten *andere,* noch nicht identifizierte *Nitrophenole* in einer Menge von etwa 1 Proc. auf.

7. Zur Methodik.

Die Arbeitsmethoden, die zu den beschriebenen Ergebnissen führen, sind derart, daß die Resultate sicher und ohne besondere Mühe reproduziert werden können.

[1]) Anschütz, B. 17, 438 (1884).

Digitized by Google

Auf Grund weiterer Versuche werden sich die Arbeitsmethoden aber noch einfacher und wirksamer gestalten lassen. In dieser Beziehung ist auf folgendes hinzuweisen.

a) Nach dem Ergebnis der Vorversuche erscheint, gegebenenfalls auch unter Verwendung anderer Oxydationsmittel, die Steigerung der Gesamtausbeute an Abbauprodukten möglich.

b) Die Gewinnung der Silbersalze läßt sich in der Weise vereinfachen, daß die erste Kalkfällung mit Sodalösung ausgezogen wird. Durch diese Behandlung bleiben im wesentlichen nur oxalsaurer Kalk sowie die sogenannten unlöslich werdenden Anteile zurück, während die Silbersalze gebenden Säuren in wasserlösliche Natriumsalze übergehen, die in schwach salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt werden können.

c) Die Verwandlung der Silbersalze in Ester dürfte sich vereinfachen lassen, indem man Chlormethyl unter Druck auf die Silbersalze einwirken läßt.

d) Da aus verschiedenen Esterdestillaten dieselben Säuren erhalten werden konnten, können künftig alle Silbersalze für die Aufarbeitung vereinigt werden.

e) Die in Äther unlöslichen Ester aus den Silbersalzen lassen sich durch weitere Oxydation in Substanzen verwandeln, welche teilweise wieder ätherlösliche Ester liefern. Dadurch wäre eine weitere Steigerung der Ausbeute zu erzielen.

Das Studium der in Äther unlöslichen Ester als solcher wird natürlich auch nötig sein; ebenso die Untersuchung der destillierbaren, nicht krystallisierenden, leicht- bis zähflüssigen Ester.

8. Erörterung der Ergebnisse.

Die Frage der Einheitlichkeit der Huminsäuren kann noch nicht befriedigend diskutiert werden. Doch darf auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung folgendes angenommen werden. Wenn die Huminsäuren nicht doch in der Hauptsache einheitlich sind, dann muß in ihnen ein Gemenge chemisch miteinander sehr nahe verwandter Substanzen vorliegen.

Als Abbauprodukte der Huminsäuren wurden Benzolcarbonsäuren und Nitrophenole in einer Ausbeute von zusammen mindestens 10 Proc. gewonnen, also in einer Menge und unter Umständen, die zum Schluß auf den strukturellen Bau der Huminsäuren berechtigen.

Benzolcarbonsäuren wurden vor allem schon von Franz

Digitized by Google

Fischer und H. Schrader[1]) bei der Druckoxydation der Huminsäuren gewonnen. Gegen die Arbeitsweise der genannten Forscher sind Einwände erhoben worden, nach denen man mit der Möglichkeit zu rechnen hätte, daß sich die Benzolderivate von Fischer und Schrader erst unter den Arbeitsbedingungen dieser Forscher gebildet hätten. Ein solcher Einwand kommt für die vorliegende Untersuchung nicht in Frage. Daher werden natürlich auch die Einwände gegen die früheren Untersuchungen unhaltbar.

Daß die Oxydation eine ganze Anzahl von Benzolcarbonsäuren liefert, kann in verschiedener Weise erklärt werden. Wenn man annimmt, daß die Säure mit der größten Zahl Carboxylgruppen die Muttersubstanz für alle anderen Säuren ist, so wäre zu schließen, daß in den Huminsäuren ein sechsgliedriger Homocyklus vorhanden ist, in welchem alle sechs Kohlenstoffatome irgendwie mit anderen Kohlenstoffatomen verbunden sind.

Was die Nitrophenole betrifft, so wurde bereits von Tropsch und Schellenberg[2]) in einer allerdings nicht immer reproduzierbaren Ausbeute von 5 Proc. ein Trinitrodioxybenzol von unbekannter Konstitution gewonnen. Ferner haben Francis und Wheeler bei der Oxydation von *Steinkohle* mit Salpetersäure 3 Proc. Pikrinsäure[3]) gewonnen. Daß unter den angegebenen Bedingungen aus Braunkohlen Pikrinsäure erhalten wurde, weist darauf hin, daß im Huminsäuremolekül auch solche Benzolkerne vorhanden sind, welche phenolischen Sauerstoff tragen.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial. Als Ausgangsmaterial diente das aus Kasseler Huminsäure mit 5 n-Salpetersäure hergestellte Oxydationsprodukt[4]), die sogenannte „Nitrohuminsäure" der älteren Literatur.

[1]) Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle, V, 235 (1921).

[2]) Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 6, 214 (1923).

[3]) Soc. 127, 2236 (1925).

[4]) W. Fuchs, Brennstoffchemie 9, 178 (1928); W. Fuchs und W. Stengel, Brennstoffchemie 10, 305 (1929).

Digitized by Google

Vorversuche. Bei den Vorversuchen wurde die später eingehaltene Arbeitsvorschrift ausgebildet, und festgestellt, unter welchen Bedingungen eine Höchstausbeute an wasserlöslichen und ätherlöslichen Produkten erzielt werden kann. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Versuchsdauer Minuten	ccm HNO_3 1 : 1	Gesamtausbeute %	In Äther löslich %
1	7	75	100	3
2	7	150	100	10
3	45	150	85	38
4	2 × 45	2 × 150	75	59
5	150	150	—	30
6	300	150	61	48
7	6000	150	35	15

Oxydation. In eine Porzellanschale von 1 Liter Inhalt werden 150 ccm Salpetersäure (1 : 1) auf einem Drahtnetz mit freier Flamme rasch auf 100° erhitzt. Bei dieser Temperatur trägt man unter Turbinieren 25 g der „Nitrohuminsäure" auf einmal ein. Man hält $^1/_4$ Stunde auf 95°, eine weitere halbe Stunde auf 90°. In der $^3/_4$ stündigen Reaktionszeit verdampft etwa das halbe Flüssigkeitsvolumen. Man kann mehrere Versuche gleichzeitig nebeneinander laufen lassen.

Die Reaktionslösungen mehrerer Versuche wurden mit Wasser in eine große Schale gespült und unter Turbinieren innerhalb 3 Stunden so weit eingeengt, daß das Flüssigkeitsvolumen von je 100 g Ausgangsmaterial etwa 300 ccm betrug. Dann fügte man 300 ccm konz. Salpetersäure hinzu und oxydiert ein zweites Mal $^3/_4$ Stunden lang bei 85—90°. Man dampft über Nacht auf dem Wasserbade ein; das Reaktionsgemisch ist schließlich in der Hitze zäh, in der Kälte fest geworden.

Zur Aufarbeitung wurden die Reaktionsprodukte aus 900 g (asche- und wasserfreier) Nitrohuminsäure vereinigt. Man nimmt mit etwa 3 Liter heißem Wasser auf, filtriert

Digitized by Google

und wäscht bis zur hellbraunen Färbung des Waschwassers aus. Das Volumen der Lösung betrug schließlich 5,5 Liter, der wasserunlösliche Rückstand wog lufttrocken 81 g. In der wäßrigen Lösung, die tief dunkelrotbraun gefärbt war, wurde der Trockenrückstand zu 643 g = 71 Proc., der in Äther lösliche Anteil, zu 453 g = 50 Proc. des aschenfreien trocknen Ausgangsmaterials ermittelt.

Aufarbeitung der wasserlöslichen Reaktionsprodukte.

1. Kalkfällung. Die gesamte Reaktionslösung wurde in 2 Rundkolben von je 5 Liter Inhalt verteilt, auf etwa 80° erhitzt und unter kräftigem Schütteln mit reiner Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die Fällung wurde abgesaugt, etwas ausgewaschen, dann mit etwa 4 Liter Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, neuerlich auf 80° erhitzt, wieder abgesaugt und mit Wasser bis zum Erreichen eines hellgelben Filtrats gewaschen. Das Volumen der vereinigten Filtrate betrug etwa 11 Liter.

1. Silberfällung. Die vereinigten Filtrate wurden mit Salpetersäure neutralisiert und sodann mit einer 10-proc. Lösung von Silbernitrat möglichst vollständig ausgefällt. Es ist ein großer Überschuß an Silbernitrat notwendig. Die Fällung wurde abgesaugt und mit etwa 3—4 Liter Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Silbersalzen betrug 140 g, ihr Silbergehalt 50,0 Proc.

1. Nitrophenolfraktion. Das Filtrat von der Silberfällung wurde mit Kochsalzlösung von Silber befreit, nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers stark eingeengt und schließlich im Perforator mit Äther ausgezogen.

Aufarbeitung der 1. Kalkfällung. Die feuchte Kalkfällung wurde mit etwa 3 Liter Wasser zum Brei verrieben, mit Salpetersäure unter Benutzung von Kongopapier angesäuert, abgesaugt und bis zum Durchlaufen eines hellbraunen Waschwassers ausgewaschen. *Die in Salpetersäure unlöslichen Kalksalze* wogen trocken 140 g; ihr Kalkgehalt betrug 23,1 Proc.

Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht, worauf *die in Ammoniak unlöslichen Kalksalze* isoliert werden konnten. Ausbeute 340 g mit einem Kalkgehalt von 16,8 Proc.

Digitized by Google

Das Filtrat hiervon — etwa 10—11 Liter — wurde mit überschüssiger Silbernitratlösung gefällt. Die Menge dieser *2. Silberfällung* betrug 360 g, ihr Silbergehalt war 49,2 Proc.

Das Filtrat *von der 2. Silberfällung* wurde ganz wie das Filtrat der 1. Silberfällung behandelt, also nach Befreiung von Silber und starkem Einengen im Perforator mit Äther extrahiert; *2. Nitrophenolfraktion.*

Aufarbeitung der in Salpetersäure unlöslichen Kalksalze. Die ganze Ausbeute von 140 g wurde mit 1 Liter 10-proc. Sodalösung 4 Stunden an der Maschine geschüttelt, abgesaugt, ausgewaschen und der Rückstand nochmals mit 1 Liter 2-proc. Sodalösung in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten sodaalkalischen Auszüge wurden mit Salpetersäure eben angesäuert, auf etwa 500 ccm eingeengt und mit überschüssiger Silbernitratlösung die *3. Silberfällung* bereitet: Ausbeute 35 g, Silbergehalt 48,5 Proc. Im Filtrat dieser Fällung war eine geringe Menge Nitrophenole — die 3. Nitrophenolfraktion — enthalten.

Der Rückstand von der Ausschüttelung mit Soda wurde mehrmals mit Salzsäure 1 : 1 in einer großen Schale auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei blieben 60 g ungelöst; *1. Rückstand.*

Die vereinigten salzsauren Filtrate waren tiefbraun gefärbt. Sie wurden 10 Minuten lang mit Sorboid gekocht und waren dann nach Filtration nahezu farblos. Es wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure eben sauer gemacht. Das ausgefallene, völlig farblose *Calciumoxalat* wurde abgesaugt; seine Menge betrug 40 g. Identifizierung durch Kalkbestimmung und Titration mit Permangat.

Aufarbeitung der in Ammoniak unlöslichen Kalksalze. Die erhaltenen 340 g wurden mit 340 ccm Wasser gut durchgemischt und sodann mit 200 ccm 5 n-Salpetersäure versetzt. Nach gutem Durchrühren trat beim Stehen starke Erwärmung und Schäumen ein. Es wurde gut abgekühlt, abgesaugt und ausgewaschen. Das Auswaschen war sehr langwierig. Als die Menge des Filtrates etwa 2 Liter betrug, wurde abgebrochen. *2. Rückstand* 154 g mit 9,1 Proc. CaO.

Das Filtrat wurde mit 2 Liter Silbernitratlösung von 25 Proc. gefällt, die *4. Silberfällung* scharf abgesaugt, etwas gewaschen und getrocknet. Ausbeute 230 g; Silbergehalt 41,2 Proc.

Das Filtrat wurde mit Kochsalzlösung entsilbert, stark eingeengt und erst mit Benzol, dann mit Äther die 4. Nitrophenolfraktion extrahiert. Das Benzol wurde mit Kaliumnitrat einige Zeit stehengelassen; es hinterließ nach dem Abdunsten eine geringe Menge Pikrinsäure in Krystallen. Identifizierung erfolgte durch die Doppelverbindung mit Naphtalin vom Schmelzp. 141°. Im Äther waren gleichfalls Nitrophenole enthalten, die nur schwer krystallisierten und nicht Pikrinsäure sind.

Aufarbeitung der Silbersalze.

Die einzelnen Silbersalzfraktionen — Tab. 3 — wurden mit der nach dem Ergebnis der Silberbestimmung not-

Digitized by Google

wendigen Menge einer n-Salzsäure in absolutem Methanol in einer Stöpselflasche übergossen und gut durchgemischt. In einigen Fällen genügten die berechneten Mengen zur Umsetzung nicht; diese wurde dann unter Erwärmen und mit mehr Salzsäure durchgeführt.

Die tiefdunklen Lösungen in Methanol wurden unter vermindertem Druck bei 50—60° vom Lösungsmittel möglichst befreit.

Die Rückstände, dunkle, halbflüssige Massen, blieben mehrere Tage über Schwefelsäure und Kali im Vakuumexsiccator. Sie wurden sodann mit Äther übergossen und mehrmals mit einer Lösung von Diazomethan in Äther behandelt. Ein Teil ging in Lösung, während ein anderer Teil ungelöst blieb. Der unlösliche Teil ist ein hellbraunes, zerreibliches Produkt; der in Äther gelöste Teil hinterblieb nach dem Entfernen des Lösungsmittels als mehr oder weniger dickflüssige, rotbraune Masse.

Die in Äther unlöslichen Methylester.

Die Präparate sind amorph, teilweise löslich in Pyridin und Methylglykol. Der Methoxylgehalt beträgt etwa 15 Proc. Bei der Oxydation mit Kaliumpermangat in wäßriger Lösung unter gutem Rühren auf dem Wasserbade erhält man Säuren, die zum geringen Teil als Kalksalze fällbar sind und in der Hauptmenge wieder unlösliche Silbersalze geben, die weiterhin zum Teil ätherlösliche Ester liefern.

Die in Äther löslichen Methylester.

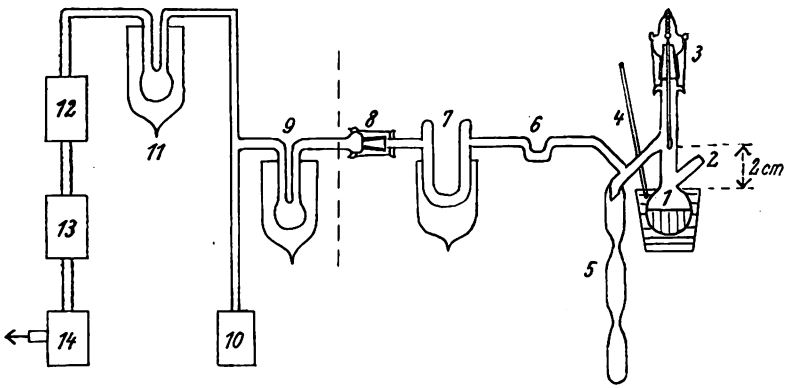
Die ätherlöslichen Ester aus den einzelnen Silberfällungen ließen sich in der nachstehenden Apparatur[1]) destillieren.

Das Destillationskölbchen 1, mit dem Stutzen 2 zum Einfüllen der Substanz, trägt eine Normalschliffkappe 3. In dieser ist ein Spiraldraht mit Häkchen zur Befestigung des abgekürzten Normalthermometers eingeschmolzen. Das Thermometer 4 mißt die Außentemperatur des Heizbades (Wasser bis 100°, Woodsches Metall bis 300°). Die drei- oder mehrteilige Vorlage 5 gestattet das Abschmelzen beliebiger Fraktionen während der Destillation. U-Rohr 6 hält leicht

[1]) Wir verdanken Herrn Dr. Peters mancherlei Hilfe beim Ausbau der Apparatur; vgl. auch Peters, Z. Ang. 41, 509 (1928).

Digitized by Google

flüchtige, sowie infolge des Pumpenzuges hinüberkriechende Anteile zurück. Die U-Rohre 7, 9 und 11 werden mit flüssiger Luft gekühlt. Die eigentliche Destillationsapparatur reicht bis zum Normalschliff 8. U-Rohr 9 bewahrt die das Vakuum erzeugende Apparatur vor Ver-



unreinigung durch Destillationsprodukte. Das angeschmolzene Mc Leod-Manometer 10 mißt das erreichte Vakuum. 11 ist die zur bekannten Vollmer-Quecksilberpumpe 12 gehörige Quecksilberfalle, 13 ist ein Rückschlagventil für die Wasserstrahlpumpe 14, die das Vorvakuum erzeugt.

Die Destillation der rohen, zähflüssigen Ester verlief glatt unter Beachtung folgender Punkte:

Das gefährliche Spritzen sehr viscoser Stoffe bei der Hochvakuumdestillation wird vermieden, wenn man die rohen Ester mit genügend Silberpulver[1]) bis zu $^3/_4$ des Estergewichts versetzt. Gute Durchmischung tritt beim Erwärmen während der Destillation von selbst ein. Das der jeweiligen Estermenge angepaßte Destillierkölbchen darf bis zur Hälfte gefüllt sein. Der Abstand zwischen Badoberfläche und Ablauf soll nicht über 2 cm betragen.

Man pumpt anfangs bei Raumtemperatur in einem Vakuum von 40 mm adsorbierte Gase und Reste von Lösungsmitteln ab. Dann verstärkt man das Vakuum auf etwa 14 mm und steigert gleichzeitig die Außentemperatur auf 30—40°. Schließlich destilliert man bei dem besten erreichbaren Vakuum der Vollmerpumpe gleichmäßig weiter.

Die erhaltenen Fraktionen sind leicht- bis zähflüssige, gelbe bis rotbraune Flüssigkeiten. Ihre Siedetemperaturen liegen bei einem Vakuum von etwa 0,0001 mm zwischen 60 und 190°. Die Roh-Fraktionen wurden nochmals frak-

[1]) Vgl. W. Fuchs, B. 60, 957 (1927).

Digitized by Google

tioniert. Bei der ersten Fraktionierung bleiben gewisse Anteile im Silberpulver zurück, die hernach mit Aceton ausgezogen werden können. Bei der zweiten Fraktionierung ist praktisch eine Destillation ohne Rückstand möglich.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4.

Ätherlösliche Methylester.

Herkunft	Rohausbeute g	1. Destillat g	Redestillat g
1. Silberfällung	40	30	25
2. „	109	80	70
3. „	50	35	30
4. „	10	—	—

Die bei der zweiten Destillation erhaltenen Fraktionen sind dünnflüssige bis zähflüssige, goldgelbe bis orangerote Substanzen. Besonders aus den zähflüssigen, oberhalb 120° übergegangenen Fraktionen schieden sich bei längerem Stehen reichliche Mengen von Krystallen ab, während ein erheblicher Teil zähflüssig blieb.

Zur Aufarbeitung nimmt man nach mehreren Wochen Stehenlassen in Äther auf, wobei die Krystalle zum größten Teil ungelöst bleiben. Zum Umkrystallisieren der Krystalle erwies sich 96-proc. oder wäßriges Methanol als gut geeignet.

Es sei hier eingeschaltet, daß man nach Kenntnis der Eigenschaften der Methylester der Benzolcarbonsäuren schon äußerlich einige von ihnen erkennen kann. So krystallisiert nur der Pyromellitsäure-methylester in breiten, fettig glänzenden Blättchen. Der Ester der Benzolpentacarbonsäure ist von den festgestellten Estern am schwersten in Methanol löslich; er krystallisiert infolgedessen aus kaltem Methanol aus, während die anderen Ester aus wäßrigem Methanol herauskommen. Am leichtesten löslich ist der Ester der Mellithsäure, der sich infolgedessen häufig in Mutterlaugen ansammelt.

Von den notwendigen Vergleichspräparaten konnten die Methylester der Mellithsäure und Benzolpentacarbonsäure sowie die Mellophansäure der Sammlung des Instituts entnommen werden. Die Trimesinsäure wurde nach Ull-

Digitized by Google

mann und Uzbachian[1]) durch Oxydation von Mesitylen bereitet. Die Pyromellithsäure war unter Benutzung der Angaben von Schroeter[2]), von Braun[3]) und Langenohl[4]) aus Octohydro-anthracen gewonnen worden.

Zur Herstellung der Ester der Mellophansäure und der synthetisch gewonnenen Säuren wurden etwa 2 g der betreffenden Säure mit $^n/_{10}$-Natronlauge sorgfältig titriert, die Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gefällt, das ausgefallene Silbersalz abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das trockne Silbersalz wurde fein gepulvert und mit der berechneten Menge Jodmethyl in benzolischer Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mehrere Stunden gekocht. Sodann wurde noch heiß filtriert und ausgewaschen. Die schließlich erhaltenen Methylester wurden aus wäßrigem Methanol umkrystallisiert.

Wie sich zeigte, fielen die Ester der Mellithsäure und der Pentacarbonsäure vorwiegend in den höher siedenden Fraktionen an, während die anderen Ester in den niedriger siedenden Fraktionen auftraten. Im übrigen wurden aus den verschiedenen Silberfällungen im wesentlichen dieselben krystallisierten Ester erhalten. Hieraus ergibt sich für die Zukunft die Möglichkeit einer wesentlichen Vereinfachung der Arbeit.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der Ester der Vergleichspräparate, der Ester, die beim Abbau erhalten wurden, sowie die Mischschmelzpunkte beider zusammengestellt.

Methylester der	Vergleichs-präparat	Abbau-produkt	Misch-schmelzpunkt
Mellithsäure	188°	189°	188°
Benzolpentacarbonsäure .	148°	148°	148°
Pyromellithsäure	143—144°	142—143°	143°
Mellophansäure	134—135°	135°	135°
Trimesinsäure	141—142°	141—142°	141—142°

In den ätherischen Filtraten der Krystallfraktionen waren in mindestens gleicher Menge zähflüssige Ester enthalten, die nach dem Verdunsten des Äthers bisweilen noch eine kleine Menge Krystalle abschieden. Die nähere Untersuchung dieser Ester steht noch aus.

[1]) B. 36, 1799 (1902).
[2]) B. 57, 2023 (1924).
[3]) B. 57, 681 (1924).
[4]) Diss. Münster 1926.

Digitized by Google

Aufarbeitung der Nitrophenolfraktionen.

Die Isolierung der Nitrophenole bereitete anfangs Schwierigkeiten. Ursprünglich wurden die ätherischen Lösungen der Nitrophenolfraktionen 1—4, welche tief orangerot gefärbt waren, auf Grund der Erfahrungen zahlreicher Vorversuche vereinigt, möglichst eingeengt und einige Tage offen stehen gelassen. Sodann wurde die Ätherlösungen — 250 ccm — mit der 4 fachen Menge Benzol im Scheidetrichter 2 mal ausgeschüttelt. Hierbei hinterbleibt eine nach Salpetersäure riechende, wäßrige Schicht von etwa 15 ccm, die noch Nitrophenole enthält.

Die benzolische Lösung wurde unter mehrfachem Zusatz von Alkohol bis auf etwa 250 ccm abdestilliert, dann mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und nach Zufügung von 20 g Naphtalin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann engt man auf etwa 200 ccm ein und läßt das Pikrat krystallisieren. Man saugt ab und wäscht mit etwas Petroläther aus.

Die aus Alkohol umkrystallisierten Naphtalinverbindungen erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt alle als *Naphtalinpikrat* (141°).

In einem Falle schieden sich beim langsamen Verdunsten des Ätherauszuges an der Luft glänzende quadratische Blättchen ab, welche abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Dabei verloren sie ihren Glanz. Die Ausbeute betrug 3 g, der Schmelzpunkt war unscharf von 174—183°. Im Filtrat dieser Verbindung wurde Pikrinsäure isoliert.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Isolierung der Pikrinsäure (und der Nitrophenole überhaupt) wurde durch die Anwendung von salzsaurem Acridin als Fällungsmittel für wäßrige Pikrinsäurelösungen[1]) erzielt. Die vereinigten nitrophenolhaltigen Filtrate der Silberfällungen können sogleich nach der Entsilberung und passendem Einengen verwendet werden. Im Zuge der vorliegenden Untersuchung wurden die nicht gut krystallisationsfähigen Rückstände der Äther- bzw. Benzolextrakte sowie die durch Zersetzen der Naphtalinverbindungen mit Wasser erhaltenen wäßrigen Lösungen mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Acridin gefällt. Die erhaltene gelbe, gut filtrierbare Fällung wog über 60 g. Sie wurde mit Methanol ausgekocht, wobei die Hauptmenge ungelöst blieb. Eine Probe des Präparates

[1]) Anschütz, B. 17, 438 (1884).

Digitized by Google

wurde aus Methylglykol umkrystallisiert; sie schmolz dann bei 255°.

Durch Fällung von 100 ccm einer reinen Pikrinsäurelösung von 1 Proc. mit 100 ccm einer salzsauren Acridinlösung von 1 Proc. wurden 1,5 g einer Verbindung erhalten, die bei 256°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylglykol bei 258° schmolz, nahezu unlöslich in Methanol war und mit dem Präparat aus der Oxydation keine merkliche Schmelzpunktdepression gab.

Da 1 g Pikrinsäure in 1-proc. Lösung 1,5 g Acridinpikrat lieferte, entsprechen die bei der Oxydation von 900 g Nitrohuminsäure erhaltenen rund 60 g Acridinpikrat demnach eine Ausbeute von etwa 40 g reiner Pikrinsäure.

Die methanolische Lösung schied beim Einengen mehrere Gramm einer bei 169° schmelzenden krystallisierten Acridinverbindung aus, die bisher nicht weiter untersucht wurde.

Verhalten von Chlorophyllderivaten gegen Jodwasserstoff-Eisessig und gegen Schwefelsäure[1]);

von *Hans Fischer, Alois Merka* und *Ernst Plötz.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 5. Februar 1930.)

Nencki und Marchlewski[2]) haben bei der Reduktion von Phyllocyanin-Kupferacetat mit Eisessig-Jodwasserstoff „*Hämopyrrol*" erhalten und das Produkt als Quecksilberverbindung analysiert.

Von Willstätter und Asahina wurde ein Gemisch von Phytochlorin und Phytorhodin, wie es bei der Hydro-

[1]) X. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle. IX. Mitteilung vgl. A. 478, 54 (1930).

[2]) B. 34, 687 (1901).

Digitized by Google

lyse von guten Phäophytinpräparaten entsteht, der Reduktion in Eisessig–Salzsäurelösung mit Zinkgranalien bei 100° unterworfen. An flüchtigen Basen konnte dann *Hämopyrrol* als Pikrat isoliert werden, sowie reines *Phyllopyrrol*. Auch mit reinem Phytochlorin e wurde dasselbe Resultat erzielt. Die Ausbeute betrug etwa $^3/_4$ der Theorie für 1 Mol Basen aus 1 Mol Phytochlorin. Außerdem wurde Äthylchlorophyllid (a + b), Phylloporphyrin, der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff unterworfen und hierbei durch Sublimatfällung das Entstehen der Hämopyrrole nachgewiesen. Phylloporphyrin gab die beste Ausbeute, aber auch nur 1,4 Mol.

Berücksichtigt man dann weiterhin, daß von Willstätter und Asahina bei der Oxydation der Chlorophyllderivate *Methyläthyl-maleinimid* und *Hämatinsäure*, letztere in Bestätigung der Resultate von Marchlewski, gefunden wurden, so war damit der sichere Nachweis für die Pyrrol-Natur des Chlorophylls geliefert, nachdem diese Spaltprodukte nicht nur aus Chlorophyll-Porphyrinen, sondern auch aus Phytochlorin erhalten wurden[1]), es sei denn, daß die Pyrrole erst sekundär durch die Behandlung mit Jodwasserstoff bzw. indirekt durch Oxydation entstanden sind, was sehr unwahrscheinlich ist. Wir haben die Untersuchung von neuem aufgenommen. Von Pyrrolfarbstoffen sind bis jetzt Hämin und die natürlichen Porphyrine der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff unterworfen worden, ebenso *Bilirubin*. Hämin und natürliche Porphyrine verhalten sich bei der Reduktion ähnlich. *Hämopyrrol* und *Hämopyrrolcarbonsäure* waren immer die Hauptprodukte, Kryptopyrrol, Kryptopyrrolcarbonsäure usw. traten nur in geringerer Menge auf. *Koproporphyrin*, das vier saure Pyrrolkerne enthält, ergab bemerkenswerterweise nur *Hämopyrrolcarbonsäure*.

Das Vorwiegen von Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure erklärt sich durch die vielfach analytisch und synthetisch beobachtete Tendenz, Methylgruppen in α,β-

[1]) Chlorophyllbuch S. 369 bzw. 387.

Digitized by Google

Stellung entstehen zu lassen[1]) und man kann deshalb wohl aus dem Auftreten von Hämopyrrol bzw. Hämopyrrolcarbonsäure als vorwiegende Spaltprodukte den Schluß ziehen, daß in dem zugrunde liegenden System Methingruppen symmetrisch verteilt sind, also der Porphinkern enthalten ist.

Bilirubin verhält sich bei der Reduktion ganz anders. Hier entsteht ein bimolekulares Pyrrol, die Bilirubinsäure, neben Kryptopyrrolcarbonsäure als alleinige Säure und dies Resultat spricht außerordentlich für die Tetrapyrryläthylen-Formel[2]) des Bilirubins. Auf saure Spaltprodukte wurde bei Chlorophyll-Derivaten nicht gefahndet und wir haben deshalb die Untersuchung durchgeführt.

Da die Chlorophyllderivate sehr viel schwerer zugänglich sind als Hämin und seine Derivate, haben wir die Reduktionsmethode mit Eisessig–Jodwasserstoff zu einer Mikro-Methode ausgestaltet, so daß, wie im experimentellen Teil des näheren gezeigt wird, aus 0,5 g Hämin oder Mesoporphyrin der Nachweis der wichtigsten Spaltprodukte erbracht werden konnte.

Methodisch[3]) hielten wir uns an die früheren Verfahren, nur erwies es sich als zweckmäßig, die Trennung der basischen und sauren Pyrrole nicht durch sodaalkalische Dampfdestillation vorzunehmen, sondern die Basen durch Ausäthern zu entfernen und dann nach Ansäuern die Säuren durch Ausäthern. Durch diesen Kunstgriff erhält man die Säuren in viel reinerem Zustand als wenn man die Basen primär durch Wasserdampfdestillation abtreibt. Die Basen werden vor der Bearbeitung dann für sich der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Zunächst haben wir den Abbau des Phylloporphyrins durchgeführt, hierbei in der Basenfraktion *Hämo-* und *Kryptopyrrol*pikrat isoliert, *Hämopyrrol*pikrat in Bestätigung der Befunde Willstätters; Kryptopyrrolpikrat ist neu; auf *Phyllopyrrol* haben wir nicht besonders gefahndet, seine Anwesenheit geht aus dem Schmelzpunkt und dem Ver-

---

[1]) A. 458, 124 (1927); vgl. A. 475, 213 (1929).

[2]) H. 152, 304 (1926).

[3]) Zur Methodik vgl. B. 47, 741 (1914); A. 458, 122 u. 140 (1927), sowie A. 450, 132 u. 141 (1926).

Digitized by Google

halten der Pikrate hervor. Der Nachweis des *Opsopyrrols* wurde durch Ätioporphyrinbildung erbracht. In der sauren Fraktion erhielten wir *Opsopyrrol-* und *Hämopyrrolcarbonsäure* in reinem krystallisiertem Zustand. Hinweise für das Auftreten von Phyllo- oder Kryptopyrrolcarbonsäure konnten nicht gewonnen werden. Beim Phylloporphyrin haben wir noch besonders auf das Entweichen von Kohlenwasserstoffen bei der Jodwasserstoffreduktion geachtet, aber irgendein Anhaltspunkt hierfür konnte nicht gewonnen werden.

Verhält sich Phylloporphyrin also im Reduktionsergebnis durchaus analog anderen Porphyrinen, so gaben die dem Chlorophyll nahestehenden Umwandlungsprodukte qualitativ ähnliche Resultate, die Ausbeuten waren aber beträchtlich geringer. Phäophorbid a gab reinen Hämopyrrolcarbonsäure-Ester; in der Basenfraktion wurde Opso- und Hämopyrrolpikrat eindeutig nachgewiesen. Bei Verwendung von 2 g Phäophorbid a glückte auch der Nachweis der *Opsopyrrolcarbonsäure*, die in minimaler Menge isoliert werden konnte.

In diesem Fall wurde als Nebenprodukt in der Basenfraktion ein Pikrat vom Schmelzp. 149° abgeschieden, dessen Analysen auf Trimethyl-äthylpyrrol stimmten. Am nächstliegendsten war die Annahme von Bis-Phyllopyrrolpikrat[1]), der Mischschmelzpunkt ergab jedoch eine erhebliche Depression. Außerdem bestand die Möglichkeit des Vorliegens von 2-Äthyl-3,4,5-trimethylpyrrol. Dieses Pyrrol bildet aber außerordentlich schwer eine Bis-Verbindung, bis jetzt wurden nur einmal einige Pikrat-Krystalle vom Schmelzp. 140° erhalten, so daß wir die Frage nach der Natur des Pikrats vom Schmelzp. 149° offen lassen müssen.

Chlorin e ergab eindeutig *Hämopyrrolcarbonsäure*, *Opsopyrrolcarbonsäure* in sehr geringer Menge, sowie *Hämo-* und *Kryptopyrrol*, jedoch erst nach Erhitzen im Druckrohr bei Anwesenheit von Phosphor mit Eisessig–Jodwasserstoff auf 130°. Beim Abbau des *Methylchlorophyllids*, der mit 2 g durchgeführt wurde, konnten *Hämopyrrol-* und *Opsopyrrol-*

[1]) B. 48, 401 (1915).

Digitized by Google

carbonsäure, *Hämopyrrol* und *Kryptopyrrol* nachgewiesen werden, aber nicht Kryptopyrrolcarbonsäure.

Chlorophyll weicht nun in seiner Konstitution mit Sicherheit wesentlich vom Hämin ab insofern, als aus ihm beim weitgehenden Abbau Porphyrine mit einer freien Methingruppe entstehen, mithin mindestens eine labile Seitenkette in ihm enthalten sein muß, und es fragt sich, ob die Unterschiede bei der Reduktion insbesondere in bezug auf die Ausbeuten durch diesen Umstand erklärt werden können. Dies ist wohl sicher nicht der Fall, denn Phylloporphyrin, das eine freie Methingruppe hat, hat ja ein den Hämin-Porphyrinen sehr ähnliches Resultat ergeben und es muß schon ein Unterschied in der Struktur des Chlorophylls selber und seiner nächsten Derivate bestehen, ein Konstitutionsunterschied, der allerdings nicht sehr groß zu sein braucht, denn *Mesorhodin*, das aus Mesoporphyrin durch Behandlung mit Oleum entsteht und rein formelmäßig ein einfaches Anhydrid des Mesoporphyrins ist, gab bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff ein den Chlorophyllderivaten außerordentlich ähnliches Ergebnis, indem auch hier nur Hämopyrrol- und Hämopyrrolcarbonsäure in minimaler Menge faßbar waren, während Meso-Ester bei Anwendung der gleichen Menge Ausgangsmaterial ja sämtliche Spaltprodukte zu isolieren erlaubte. Bei der Reduktion der Chlorophyllderivate unter den üblichen Bedingungen bei 100° trat immer bei der Verarbeitung starke Schmierenbildung ein, viel ausgeprägter als dies bei der Reduktion des Hämins und seiner Porphyrine der Fall war und dies erweckte den Verdacht, daß die schlechten Ausbeuten beim Chlorophyll auch bedingt sein könnten durch Nichtaufspaltung eines Teiles des Moleküls. Nahe lag es deshalb, die Versuche im Druckrohr bei höherer Temperatur durchzuführen und wir haben deshalb zunächst die wichtigsten Spaltprodukte mit Eisessig–Jodwasserstoff bei höherer Temperatur diesem Verfahren unterzogen. Kryptopyrrol wurde über 150° partiell hydriert. Das Hydrierungsprodukt, das ein schön krystallisiertes Pikrat gibt, muß noch näher untersucht werden. Kryptopyrrolcarbonsäure wird nach

Digitized by Google

Behandlung bei 160° nur noch in geringem Maße wiedergewonnen, bei 130° betrug die Ausbeute am wiedergewonnenen Produkt 80 Proc., während die freie Opsosäure selbst nach Behandlung bei 130° nicht mehr isoliert werden konnte. Daraus ergab sich, daß über 130° auf keinen Fall erhitzt werden durfte.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir dann zunächst Bilirubin, das ja auch gegen Jodwasserstoff außerordentlich resistent ist, der Reduktion unterworfen und nur wenig Kryptopyrrol-pikrat und Kryptosäure-pikrat erhalten können. Die Ausbeute war nicht besser wie früher. Auf Bilirubinsäure wurde nicht untersucht. Pyrro- und Rhodoporphyrin verhalten sich ganz gleichartig. Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure konnten eindeutig isoliert werden, Opsopyrrolcarbonsäure in Spuren durch Porphyrinbildung mit Chlormethyläther, eine Methode, die für die Porphyrinbildung aus Opsopyrrol und Opsopyrrolcarbonsäure besonders geeignet ist, wie mit Herrn Adler gefunden wurde.

Besonders interessierte uns die vergleichende Untersuchung von Chlorophyll a und Chlorophyll b, denn das Reduktionsergebnis konnte auch mit Auskunft geben über die Verschiedenheiten von a und b. b ist ja ausgezeichnet durch einen höheren Sauerstoffgehalt und aus den bisherigen Ergebnissen wissen wir mit Sicherheit, daß das vom Hämin abweichende Verhalten des Chlorophylls a bedingt ist durch die einseitige Belastung mit Sauerstoff, die an der Seite des Moleküls enthalten ist, an der sich die freie Carboxylgruppe des Rhodoporphyrins befindet oder eine Gruppe, aus der die freie Carboxylgruppe sekundär gebildet wird, in Nachbarstellung zum Propionsäurerest. Wenn nun in dem sauerstoffreicheren Chlorophyll b der hinzugetretene Sauerstoff an den α-ständigen Methingruppen sitzt, wie das ja am wahrscheinlichsten ist, so müßte bei energischer Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff ein wesentlicher Unterschied im Verhalten zwischen Chlorophyll a und b bzw. den Derivaten auftreten. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir Phäophorbid b und Rhodin g

Digitized by Google

der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff unterworfen. Als Vorversuche wurden zunächst synthetische Pyrrolketone, die in letzter Zeit mit Herrn Orth erhalten wurden, auf ihr Verhalten bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff untersucht. Die Dipyrrylketone werden glatt gespalten, es wird dabei wenig Kohlensäure gebildet und im Falle des Kryptopyrrol-ketons konnte Kryptopyrrol als Pikrat im krystallisierten Zustand abgeschieden werden. Phäophorbid b und Rhodin g unterschieden sich bei der Totalreduktion qualitativ wenig von Phäophorbid a und Chlorin e, quantitativ aber stark. Die Ausbeute an Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure ist viel geringer und insbesondere war starke Bildung von Schmieren zu konstatieren, aus denen bis jetzt nichts Krystallisierbares abzuscheiden war. Allomerisiertes Phäophorbid a, sowie allomerisiertes Methylchlorophyllid gaben keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich mit nicht allomerisiertem Material. Bei Phäophorbid b fiel nach der Allomerisation die Hämopyrrolfraktion und die der Hämopyrrolcarbonsäure in noch geringerem Ausmaß an, jedoch konnten beide in krystallisiertem Zustand abgeschieden werden. Bei Rhodin g hatte 24 stündiges Stehen mit Alkohol in bezug auf das Abbau-Resultat keinen wesentlichen Unterschied; auch hier gelang bei Verwendung von 1 g Ausgangsmaterial ebenso wie beim allomerisierten Phäophorbid b Hämopyrrolpikratabscheidung und Hämopyrolcarbonsäureester-Pikrat. Die Mischschmelzpunkte mit den reinen Pikraten blieben ohne Depression.

In früheren Mitteilungen haben wir auf die leichte Abspaltung von Kohlensäure bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff hingewiesen und haben diese Kohlensäurebildung einer systematischen Bearbeitung unterzogen und besonders auf etwa sich entwickelndes Kohlenoxyd geachtet, weil, wenn im Chlorophyll eine Glyoxylsäure-Seitenkette in Betracht käme[1]), dann neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd zu erwarten war. Zu diesem Zweck

[1]) A. 471, 247 (1929).

Digitized by Google

wurde zunächst Hämin, Mesoporphyrin und Bilirubin der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff unterzogen und wir stellten fest, daß weder Kohlensäure noch Kohlenoxyd entbunden wird. Die Anordnung und Beschaffenheit der Seitenketten dieser Pyrrolfarbstoffe hat also keinerlei Gasentbindung zur Folge. Weiter haben wir einfache carbäthoxylierte und glyoxylierte Pyrrole der gleichen Behandlung unterzogen; das eindeutige Resultat ist Abspaltung von Kern-Carbäthoxygruppen in Form von Kohlendioxyd, während die Glyoxylsäure-Kette sich als resistent erweist.

Ob sich auf Grund dieser Erkenntnis eine Methode zur Gewinnung von trisubstituierten β-glyoxylierten Pyrrolen durch Abspaltung von α-Carbäthoxy-Resten gründen läßt, muß noch des näheren untersucht werden.

Von Ketonen gab Bis-(2,4-Dimethyl-pyrryl)-keton geringe Mengen von Kohlensäure, Bis-(2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrryl)-keton etwa $^1/_2$ Mol Kohlensäure.

Von Chlorophyllderivaten ergab Rhodoporphyrin nahezu 1 Mol Kohlendioxyd, was mit der ermittelten Konstitution in gutem Einklang steht.

Die Kerncarboxylgruppe gibt die Kohlensäure, der Propionsäurerest ist resistent. Die übrigen Chlorophyllderivate gaben alle Kohlendioxyd, so daß durchaus der Eindruck des primären Vorhandenseins einer sehr labilen Carboxylgruppe im Chlorophyll und seinen Derivaten besteht. Am nächstliegendsten wäre, hier an die Kerncarboxylgruppe des Rhodoporphyrins zu denken, die ja, wie der Versuch zeigt, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff praktisch quantitativ abgespalten wird. Im Widerspruch zu dieser Annahme steht das negative Verhalten des Phylloerythrins, das aber beim Abbau Rhodoporphyrin gegeben hat. Es scheint also hier die Kerncarboxylgruppe in irgendeiner versteckten Form enthalten zu sein; das wahrscheinlichste ist das Vorhandensein einer CO-Gruppe, so daß der Kern III nicht ein Pyrrolkern ist, sondern ein β- oder γ-Pyridonring, während Willstätter

Digitized by Google

einen α-Pyridonring diskutiert hat.[1]) Wir versuchen zur Zeit Pyridonringe ins Porphyrinmolekül einzuführen. Wenn im Phylloerythrin ein Pyridonring enthalten wäre, müßte er wohl auch in den übrigen Chlorophyllderivaten enthalten sein und von hier aus müßte dann unter Wasseraufnahme und Ausstoßung eines Kohlenstoffatoms die Bildung der Kerncarboxylgruppe und des Pyrrolkerns III des Rhodoporphyrins vor sich gehen. Nachdem Phylloerythrin beim Abbau mit Alkoholat auch Phylloporphyrin gibt, das nach einer demnächst zum Druck gelangenden Arbeit mit Helberger 32 Kohlenstoffatome besitzt, kommen wir für Phylloerythrin auf 33 Kohlenstoffatome, ein Resultat, das mit den analytischen Befunden gut übereinstimmt. Chlorophyll selbst hat am wahrscheinlichsten 35 Kohlenstoffatome, also gehen bei der biologischen Umwandlung von Chlorophyll in Phylloerythrin 2 Kohlenstoffatome und etwa 3 Sauerstoffatome verloren. Das würde wieder am ehesten auf eine Glyoxylsäure-Seitenkette stimmen, die die Kohlensäure bei den Jodwasserstoffreduktionen geben muß. Die Absprengung einer Ketocarbonsäure durch Mikroorganismen kann man sich auf Grund der Arbeiten von Neuberg schon vorstellen. Zwar werden bei der Deuteroporphyrinbildung aus Hämin 2 Vinylgruppen entfernt.[2]) Diese Reaktion gelingt aber nur bei sehr lange dauernder Fäulnis, während die Phylloerythrinbildung sich sehr schnell vollzieht. Willstätter hat seinerzeit den Pyridonring im Zusammenhang mit der Phasenreaktion des Chlorophylls gebracht und wir haben deshalb Methylchlorophyllid und Phäophorbid a nach der Allomerisation auf CO_2-Abspaltung untersucht. Innerhalb der Fehlergrenzen wurde in beiden Fällen etwa 1 Mol CO_2 abgespalten wie beim Ausgangsmaterial.

Nachdem der Abbau mit Eisessig–Jodwasserstoff zum Nachweis des Glyoxylsäurerestes nicht geeignet war, zogen wir das Verhalten gegen Schwefelsäure unter verschiedenen Konzentrationen heran.

---

[1]) A. 400, 152 (1913). [2]) H. 161, 18 (1926).

Digitized by Google

A. Bistrzycki und B. von Siemiradzki[1]) haben über das Verhalten von Benzolderivaten, Naturstoffen und einfachen aliphatischen Säuren gegen Schwefelsäure verschiedener Konzentration zusammenfassend berichtet und auf Grund dieser Angaben haben wir vor allem mit 85-proc. Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen einfache Fettsäuren und synthetische glyoxylierte Pyrrole zunächst diesem Verfahren unterworfen. Malonsäure und Diäthylmalonsäure spalten Kohlensäure ab, die carbäthoxylierten, glyoxylierten Pyrrole gaben Kohlensäure und Kohlenoxyd in einem Ausmaß, das für die Untersuchung der Chlorophyllderivate alle Aussichten auf Erfolg gewährte. Es wurde die Glyoxylsäure-Seitenkette zu Kohlensäure und Kohlenoxyd abgebaut. Aus der Tabelle sind die Abbauresultate der Chlorophyllderivate zu ersehen; fast überall wurde neben Kohlendioxyd Kohlenoxyd entwickelt, aber Hämin, Mesohämin und Bilirubin verhielten sich genau so, obwohl in den genannten Farbstoffen mit Sicherheit keine Glyoxylsäure-Seitenkette vorhanden ist.

Am auffallendsten war das Verhalten des Methens aus *Kryptopyrrolaldehyd*[2]) und *Kryptopyrrolcarbonsäure*, das durch ein aufs intensivste grün-rot fluorescierendes Zinksalz (Urobilinreaktion mit typischem Spektralbefund) ausgezeichnet ist wie die meisten Di-pyrrylmethene.[3]) Das Methen gibt mit 85-proc. Schwefelsäure $^1/_2$ Mol Kohlendioxyd und etwa 0,7 Mol Kohlenoxyd. Es kann also auch die Methenbrücke Kohlensäure und Kohlendioxyd geben.

Interessant ist das verschiedene Verhalten von *Hämin* und *Protoporphyrin*. Letzteres hat weder Kohlendioxyd noch Kohlenoxyd gegeben im Gegensatz zum Hämin. Man sieht hier wieder die durch das komplex gebundene Eisen hervorgerufene erhöhte Reaktionsfähigkeit. Bei Mesoporphyrin allerdings trat Kohlendioxyd-Entwicklung in gleichem Ausmaß ein wie bei Mesohämin, während zwischen Ätioporphyrin und Ätiohämin immerhin ein Unterschied war zugunsten des

[1]) B. 39, 51 (1906). [2]) B. 57, 610 (1924).
[3]) z. B. Sitz. Ber. der Kgl. Bayr. Ak. d. Wiss. 1915, S. 405.

Digitized by Google

Eisensalzes. Protohämin hat bei der Behandlung mit Schwefelsäure Sauerstoff in beträchtlichem Ausmaß aufgenommen, außerdem Schwefel; das Eisen ist abgespalten. Die Analyse des schön krystallisierten Körpers gab Zahlen, die auf den Ausdruck $C_{34}H_{36}N_4O_{10}S$ ganz gut stimmten. Die weitere Bearbeitung ist im Gange.

Wir beabsichtigen gelegentlich die Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Hämine unter verschiedenartigen Bedingungen näher zu studieren. Bei den Versuchen finden wir bei fast sämtlichen Chlorophyllderivaten Kohlenoxyd- und Kohlendioxydbildung und man kann hieraus den Schluß einer Glyoxylsäure-Seitenkette im Chlorophyll und seinen Derivaten ziehen; zwingend ist diese Schlußfolgerung jedoch nicht, weil die Temperatursteigerung und die Schwefelsäurekonzentration so hoch gewählt werden mußte, daß unter den gleichen Bedingungen andere Pyrrolkörper, die keine Glyoxylsäure-Seitenkette enthalten, auch zur Bildung der genannten Gase führten.

Versuche.

Abbau von Hämin.

½ g Hämin werden mit Eisessig und Jodwasserstoff reduziert. Im Laufe der Verarbeitung findet man:

1. *Opsopyrrolcarbonsäure*, nachgewiesen durch Porphyrinbildung durch Behandeln mit HCOOH und HCOH. Spektrum des Porphyrins in Äther:

I. $\underbrace{626{,}7-620{,}8}_{623{,}7}$; II. 614,2; III. 586,7; IV. $\underbrace{583{,}5-570{,}9}_{577{,}2}$;
V. $\underbrace{570{,}2-567{,}0}_{568{,}6}$; VI. $\underbrace{534{,}5-523{,}7}_{529{,}1}$; VII. $\underbrace{507{,}2-482.0}_{494{,}6}$; E.-Abs. 446,2.

2. *Hämopyrrolcarbonsäure-ester* in Form seines Pikrates vom Schmelzp. 121°.

3. *Opsopyrrol*, dieses ergab mit HCOOH und HCOH Porphyrin.

4. *Hämopyrrol* in Form seines Pikrates vom Schmelzp. 119° (unrein).

5. *Kryptopyrrol* in Form seines Pikrates vom Schmelzp. 132° (unrein).

Digitized by Google

Abbau von Mesohämin-ester.

1/2 g Meso-ester werden mit Eisessig und Jodwasserstoff reduziert. Im Laufe der Verarbeitung wurden gefunden:

1. *Opsopyrrolcarbonsäure*, im Hochvakuum sublimiert, vom Schmelzpunkt 117°.

2. *Hämopyrrolcarbonsäure* in Form seines Methylesters vom Schmelzp. 120°.

4,778 mg Subst.: 8,200 mg CO_2, 1,910 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_9N_4$	Ber.	C 46,82	H 4,42
	Gef.	„ 46,80	„ 4,47.

3. *Kryptopyrrolcarbonsäureester-Pikrat* vom Schmelzp. 114°.

4. *Hämopyrrol-Pikrat* vom Schmelzp. 121°.

5. *Kryptopyrrol-Pikrat* vom Schmelzp. 138°.

6. *Opsopyrrol* wurde nachgewiesen durch Porphyrinbildung mit HCOOH und HCOH.

Spektrum in Äther:

I. 622,4; II. 566,9; III. 531,0—523,8; (527,4) IV. 503,6—480,4; (492,0)

V. 451,4; E.-Abs. 431,8.

Tetramethylhämatoporphyrin-Eisensalz hatte bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff und Phosphor im Druckrohr dasselbe Ergebnis wie Meso-ester.

Abbau von Phylloporphyrin.

2 g Phylloporphyrin wurden mit Eisessig–Jodwasserstoff reduziert. Während der Reduktion wurde CO_2 durch das Reduktionsgemisch geleitet und das Gas in ein mit KOH gefülltes Azotometer geleitet. Es zeigte sich, daß während der Reduktion keine Gase abgegeben wurden, die nicht von KOH absorbiert werden. Im Laufe der Verarbeitung fanden sich:

Opsopyrrolcarbonsäure vom Schmelzp. 117° (nach Sublimation im Hochvakuum). Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer Opsopyrrolcarbonsäure vom Schmelzp. 117° betrug ebenfalls 117°. Ehrlich-Reaktion war blau, ebenso der Azofarbstoff.

Hämopyrrolcarbonsäure-methylester vom Schmelzp. 123°.

5,313 mg Subst.: 9,190 mg CO_2, 2,145 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_9N_4$	Ber.	C 46,82	H 4,42
	Gef.	„ 47,17	„ 4,52.

Hämopyrrol-Pikrat.

4,996 mg Subst.: 8,735 mg CO_2, 2,070 mg H_2O.

Digitized by Google

$C_{14}H_{16}O_7N_4$	Ber.	C 47,71	H 4,57
	Gef.	„ 47,74	„ 4,63.

Kryptopyrrol-Pikrat (unrein). Schmelzp. 132°. Mischschmelzpunkt mit Kryptopyrrol-Pikrat vom Schmelzp. 138° = 132°.

Abbau von Phäophorbid a.

1/2 g Phäophorbid a wurde 2 Stunden mit Eisessig–Jodwasserstoff im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Entfärbung mit Phosphoniumjodid war nur noch Methen spektroskopisch sichtbar. Nach Abdestillation von Eisessig–Jodwasserstoff wurde der Rückstand in wenig Wasser klar gelöst und dann in üblicher Weise auf Basen und Säuren verarbeitet.

Einmal blieb in der Opsosäure-Fraktion eine krystallisierte „Säure" zurück, die auf Porphyrinbildung mit Ameisensäure und Formaldehyd verarbeitet wurde. Es entstand jedoch neben wenig Porphyrin, das auf Phylloporphyrin spektroskopisch stimmende Zahlen gab, im wesentlichen Chlorin mit folgendem Befund:

I. 664,1; II. (Schatten) 579,3; III. 532,7; IV. $\underbrace{493.6—481,0}_{487,3}$;

E.-Abs. 433,3.

Vielleicht waren die Krystalle die Leukoverbindung von Phylloporphyrin.

Die übrigen Säuren, die in der 10-proc. HCl gelöst sind, wurden aus dieser nach Abstumpfen der Säure mit festem Na_2CO_3 bis zur schwachen Kongoreaktion durch fünfmaliges Ausäthern gewonnen. Die Säuren wurden mit methylalkoholischer Salzsäure verestert, im Mikro-Destillationsapparat nach Pregl im Vakuum überdestilliert. Badtemperatur 170—225°. Ausbeute 3 Tropfen. Diese mit 1 ccm 10-proc. feucht ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, ergaben schokoladebraune Nädelchen vom Schmelzp. 115°. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Schmelzpunkt auf 119°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem *Hämopyrrolcarbonsäure-methylester-Pikrat* lag bei 120°.

4,125 mg Subst.: 7,075 mg CO_2, 1,610 mg H_2O. — 3,034 mg Subst.: 0,370 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{16}H_{18}O_9N_4$	Ber.	C 46,82	H 4,42	N 13,66
	Gef.	„ 46,78	„ 4,36	„ 13,69.

Digitized by Google

Die ätherische Lösung der Basen wurde mit 12-proc. HCl ausgeschüttelt. Im Äther blieb eine Base zurück, die nach dem Reinigen und Verdampfen des Äthers als ein dunkelbraunes Öl zurückblieb, das mit 1 ccm HCOOH und 3 bis 4 Tropfen HCOH 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Das daraus entstehende Porphyrin zeigte nach seiner Reinigung folgendes Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{624{,}6-621{,}2}_{622{,}9}$; II. (Schatten) 579,0; III. 567,0; IV. $\underbrace{530{,}4-522{,}8}_{526{,}7}$;

E.-Abs. 507,8.

Das Spektrum, verglichen mit einem solchen aus reinem synthetischem *Ätioporphyrin*, ergab völlige Identität, woraus folgt, daß das Öl *Opsopyrrol* war.

Die übrigen Basen wurden nach dem Abscheiden aus der 12-proc. Salzsäure mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Die erste Fraktion, aus Essigester umkrystallisiert, ergab einen Schmelzpunkt von 120°. Mischschmelzpunkt mit *Hämopyrrol-Pikrat* ergab ebenfalls 120°.

Die zweite Fraktion der Pikrate, die nur in ganz geringer Menge vorlagen, zeigten Schmelzp. 86°. Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dimethylpyrrol-Pikrat (Schmelzp. 89°) lag bei 70°.

3,642 mg Subst.: 6,540 mg CO_2, 1,610 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O_7N_4$	Ber.	C 49,16	H 4,95
	Gef.	„ 48,97	„ 4,97.

Die Analysen stimmen also gut auf *Phyllopyrrol-Pikrat*, das aber nach dem Schmelzpunkt noch sehr unrein war.

Ein Versuch mit 2 g Phäophorbid a hatte ein ähnliches Ergebnis. Im Verlauf der Verarbeitung fand sich Opsopyrrolcarbonsäure. Sie wurde mit Chloroform und Petroläther von den anhaftenden Schmieren gereinigt und bei 90° unter einem Druck von 0,06 mm Hg sublimiert. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 112°. Wegen Materialmangels konnte die Sublimation nicht noch einmal vorgenommen werden.

Hämopyrrolcarbonsäure-methylester. Braune Nädelchen. Schmelzpunkt 121°.

Hämopyrrol-Pikrat. Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 120°.

Sodann eine zweite Pikratfraktion der Basen. Diese Fraktion schmolz bei 149°. Sie gab keine Ehrlichsche Reaktion. Mischschmelzpunkt mit 2,3,4-Trimethylpyrrol-Pikrat vom Schmelzp. 146° = 135°.

Digitized by Google

Mischschmelzpunkt mit 2,3-Dimethylpyrrol-Pikrat (148—149°) = 136°.
Mischschmelzpunkt mit Bis-Phyllopyrrol-Pikrat (146°) = 126°.

Analyse dieses Pikrates:

3,407 mg Subst.: 7,145 mg CO_2, 1,875 mg H_2O.

$C_{24}H_{33}N_5O_7$	Ber.	C 57,22	H 6,61
	Gef.	„ 57,20	„ 6,16.

Die Analyse stimmt also sehr gut auf die Bis-Verbindung des Pikrates eines *Trimethyl-äthylpyrrols.*

Abbau von Chlorin e.

$^1/_2$ g Chlorin e wurde mit Eisessig und Jodwasserstoff 2 Stunden erhitzt. Nach einer Stunde war kein Spektrum mehr zu sehen. Nach Verarbeiten ist keine Opsopyrrolcarbonsäure nachzuweisen. Die Hämopyrrolcarbonsäure wurde verestert und dann im Vakuum destilliert. Temperatur 170—220°. Der Ester wird wie üblich in das Pikrat übergeführt und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester einen Schmelzpunkt von 121°. Mischschmelzpunkt mit *Hämopyrrolcarbonsäure-methylester-Pikrat* 121°.

4,910 mg Subst.: 8,490 mg CO_2, 1,840 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_9N_4$	Ber.	C 46,82	H 4,42	Gef.	C 47,16	H 4,19.

Aus der Basenfraktion ließ sich *Hämopyrrol-Pikrat* isolieren. Schmelzp. 120°. Mischschmelzpunkt mit Hämopyrrol-Pikrat (123°) = 120°.

Aus der Mutterlauge der Pikrate ließ sich noch ein Pikrat isolieren, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester einen Schmelzpunkt von 110—111° zeigte. Mischschmelzpunkt mit Hämopyrrol-Pikrat 110—111°. Offenbar liegt ein Gemisch von Hämo- und Kryptopyrrol-Pikrat vor. Die Analyse stimmte gut auf das Pikrat eines Dimethyläthylpyrrols.

4,811 mg Subst.: 8,400 mg CO_2, 2,055 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_7N_4$	Ber.	C 47,71	H 4,57	Gef.	C 47,62	H 4,78.

In einem weiteren Versuche im Druckrohr bei 130° mit Eisessig-Jodwasserstoff und rotem Phosphor konnte auch Kryptopyrrol und Opsopyrrolcarbonsäure, letztere durch Koproporphyrinbildung, nachgewiesen werden.

Abbau von Methylchlorophyllid.

2 g Methylchlorophyllid wurden mit 50 g Jodwasserstoffsäure und 40 g Eisessig 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach der

Digitized by Google

üblichen Verarbeitung fanden sich von Säuren die *Hämopyrrolcarbonsäure*, welche in Form des Pikrates ihres Methylesters identifiziert wurde. Dieses Pikrat bildete braune Nädelchen, die nach der Reinigung einen Schmelzpunkt von 121° zeigten. In der Pikratfällung der Säureester konnte nicht die Spur von gelben Krystallen gefunden werden. Daher trat bei der Reduktion keine Kryptopyrrolcarbonsäure auf. Die Basen wurden fraktioniert gefällt. Das zuerst ausfallende Pikrat zeigte einen Schmelzpunkt von 114°, der nach dem Umkrystallisieren auf 122° stieg. Mischschmelzpunkt mit Hämopyrrol-Pikrat ergab keine Depression. Die zweite Fraktion der Pikrate, die aus der Mutterlauge herauskrystallisierte, zeigte einen Schmelzpunkt von 123°, der nach dem Umkrystallisieren auf 136° stieg. Mischschmelzpunkt mit *Kryptopyrrol-Pikrat* auch 136°.

Abbau von Mesorhodin.

$^1/_2$ g Mesorhodin wird mit Eisessig und Jodwasserstoff 2 Stunden im Wasserbad behandelt. Nach der üblichen Verarbeitung war an Säuren *Hämopyrrolcarbonsäure* in Form ihres Esterpikrates zu finden. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Essigester 121°.

5,597 mg Subst.: 9,650 mg CO_2, 2,145 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_9N_4$	Ber.	C 46,82	H 4,42
	Gef.	„ 47,02	„ 4,29.

Die Basen gaben nach dem Fällen mit Pikrinsäure unreines Hämopyrrol-Pikrat vom Schmelzp. 118°. Weitere Reinigung und Analyse konnten wegen der geringen Menge des Pikrates nicht mehr gemacht werden.

Vorversuche zur Totalreduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff bei höherer Temperatur im Bombenrohr.

0,5 g Kryptopyrrol wurden mit 10 g Jodwasserstoff, 9 g Eisessig und 0,5 g rotem Phosphor 2 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Die Lösung war vollständig farblos. Der Eisessig-Jodwasserstoff wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand sodaalkalisch mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat befand sich eine starke Base, die keine Ehrlichsche Reaktion gab. Mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäurelösung wurde ein gelbes Pikrat erhalten, das nach 5 maligem Umkrystallisieren konstant bei 161° schmolz.

5,064 mg Subst.: 8,865 mg CO_2, 2,405 mg H_2O. — 3,210 mg Subst.: 0,454 ccm N (19°, 707 mm).

Für Kryptopyrrol-Pikrat	Ber.	C 47,72	H 4,55	N 15,91
	Gef.	„ 47,88	„ 5,33	„ 15,38.

Offensichtlich ist also Hydrierung eingetreten.

Digitized by Google

Kryptopyrrolcarbonsäure wird bei 160° unter obigen Bedingungen zum großen Teil zerstört, bei 130° wurden 80 Proc. unverändert wiedergewonnen, während Opsosäure bei 130°, wie bei höheren Temperaturen, nicht mehr isolierbar ist.

Totalreduktion bei 130° im Bombenrohr.

Rhodoporphyrin. — Opsopyrrol konnte nicht nachgewiesen werden. Hämopyrrol wurde als Pikrat vom Schmelzp. 118° isoliert, das mit Hämopyrrol-Pikrat keine Depression gab. Auf Kryptopyrrol läßt das Vorhandensein eines Pikrates mit dem Schmelzp. 112° schließen. Opsosäure wurde durch Porphyrinbildung mit Chlormethyläther nachgewiesen. Hämopyrrolcarbonsäure gab ein Esterpikrat vom Schmelzpunkt 117°. Kryptopyrrolcarbonsäure war nicht aufzufinden.

Bilirubin. — Bilirubin gab nur sehr wenig Kryptopyrrol-Pikrat vom Schmelzp. 133°, Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Kryptopyrrolcarbonsäure wurde als Esterpikrat vom Schmelzp. 111° isoliert, Mischschmelzpunkt mit Kryptopyrrolcarbonsäure-Ester-Pikrat 111°. Ein weiterer Versuch bei 150° ergab dasselbe Resultat.

Pyrroporphyrin. — Opsopyrrol und Kryptopyrrol konnten nicht nachgewiesen werden. Hämopyrrol wurde als Pikrat vom Schmelzp. 117° isoliert. Mit Hämopyrrolpikrat Mischschmelzp. 118°. Opsopyrrolcarbonsäure wurde durch Koproporphyrinbildung mit Chlormethyläther nachgewiesen. Hämopyrrolcarbonsäure gab ein Esterpikrat vom Schmelzpunkt 118°, dessen Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material bei 120° lag. Kryptopyrrolcarbonsäure war nicht nachweisbar.

Phäophorbid b. — Hier trat bereits im Bombenrohr starke Verschmierung auf, ebenso beim Aufarbeiten. Aus den Schmieren ließ sich nichts Krystallisierbares isolieren. Opsopyrrol und Kryptopyrrol war nicht nachzuweisen. Hämopyrrol wurde in geringer Menge als Pikrat vom Schmelzp. 120° isoliert, der Mischschmelzpunkt mit Hämopyrrolpikrat lag bei 121°. Opso- und Kryptopyrrolcarbonsäure wurden nicht gefunden. Hämopyrrolcarbonsäure wurde in sehr geringer Menge als Esterpikrat vom Schmelzp. 117° isoliert. Mischschmelzpunkt mit Hämo-Esterpikrat gab keine Depression.

Rhodin g. — Opsopyrrol und Kryptopyrrol waren nicht nachweisbar. Hämopyrrol wurde als Pikrat vom Schmelzp. 117° isoliert. Mit Hämopyrrolpikrat keine Depression. Opso- und Kryptopyrrolcarbonsäure waren nicht nachweisbar. Hämopyrrolcarbonsäure gab sehr wenig Esterpikrat vom Schmelzp. 117°, das mit Hämoester-Pikrat keine Depression ergab. Hier traten ebenso wie bei Phäophorbid b viele Schmieren auf.

Allomerisiertes Phäophorbid a. — Opsopyrrol wurde durch Ätioporphyrinbildung mit Ameisensäure und Formaldehyd nachgewiesen. Hämopyrrol als Pikrat vom Schmelzp. 120°. Mischschmelzpunkt mit

Digitized by Google

Hämopyrrolpikrat gab keine Depression. Kryptopyrrol wurde nicht gefunden. Opsopyrrolcarbonsäure wurde durch Koproporphyrinbildung mit Chlormethyläther nachgewiesen. Hämopyrrolcarbonsäure gab ein Esterpikrat vom Schmelzp. 120°, das mit Hämoester-Pikrat keine Depression gab. Kryptopyrrolcarbonsäure wurde nicht gefunden. Auch hier trat geringe Verschmierung ein.

Allomerisiertes Methylchlorophyllid. — Opsopyrrol wurde durch Ätioporphyrinbildung nachgewiesen, Hämopyrrol als Pikrat vom Schmelzpunkt 117°, das mit Hämopyrrol-Pikrat keine Depression gab. Kryptopyrrol, sowie Opso- und Kryptopyrrolcarbonsäure wurden nicht gefunden. Hämopyrrolcarbonsäure wurde als Esterpikrat vom Schmelzpunkt 120° isoliert. Mischschmelzpunkt mit Hämoesterpikrat gab keine Depression. Auch hier war geringe Verschmierung festzustellen.

Quantitative Bestimmung von CO_2 und CO.

Als Reaktionsgefäß wurde ein 50 ccm Schmelzpunktskolben verwendet, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen war. Durch die eine Bohrung ging das Gaseinleitungsrohr bis zum Grunde des Gefäßes. Durch die zweite Bohrung ging ein unter 45° gebogener Kühler, um etwa destillierende Eisessig- und Wasserdämpfe zu kondensieren. Hierauf folgte ein kleines Gefäßchen in Form eines Blasenzählers, das mit 2—3 ccm Wasser gefüllt war, um den restlichen Jodwasserstoff zu absorbieren. Als nächste Vorlage war eine Kühlente vorgeschaltet, die mit einem Kältegemisch aus Aceton und Kohlensäureschnee in einem Dewargefäß gekühlt war. Diese Ente erfüllte den Zweck, die bei der Verseifung der Ester durch Jodwasserstoff entstehenden Alkyljodide zurückzuhalten. Auf chemische Weise gelang es nicht, dies zu bewerkstelligen, da z. B. vorgeschaltetes Dimethylanilin die Alkyljodide nicht vollständig zurückhielt. Zur Kontrolle wurde dann noch ein Blasenzähler, gefüllt mit wäßriger Silbernitratlösung, in die Apparatur eingeschaltet. Dann folgte ein U-Rohr mit Chlorcalcium und eines mit Natronkalk zur Bestimmung des CO_2.

Um nun aber auch das eventuell entstehende Kohlenmonoxyd quantitativ zu bestimmen, mußten die Gase, die aus dem Natronkalkrohr entwichen, durch eine Verbrennungsapparatur geleitet werden. Diese bestand aus einem Mikro-Verbrennungsrohr nach Pregl, gefüllt mit Kupferoxyd. Dieses Rohr wurde mit zwei Langbrennern auf Rotglut erhitzt. Dem Gasgemisch mußte vor der Verbrennung noch Sauerstoff zugeleitet werden, da es der Hauptsache nach nur aus Stickstoff bestand. Dies erfolgte mittels eines T-Rohres, durch das während der Bestimmung ein gereinigter Sauerstoffstrom eingeleitet wurde. Am Ende der Apparatur folgte dann wieder ein U-Rohr, gefüllt mit Chlorcalcium, und ein solches mit Natronkalk.

Digitized by Google

Zur Ausführung der Bestimmung wurde die zu analysierende Substanz mit Eisessig-Jodwasserstoff versetzt und 2—3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei wurde ein Stickstoffstrom durch das Gaseinleitungsrohr des Reaktionsgefäßes geschickt. Dieser Stickstoff wurde mit Natronkalk und in einer Waschflasche, gefüllt mit 50-proc. Kalilauge, gereinigt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs war so eingestellt, daß alle 2 Sekunden eine Blase die Waschflasche passierte.

Um die Blindwerte festzustellen, wurde die Apparatur mit etwa $^1/_2$ g Nerolin und dem Reduktionsgemisch beschickt und 2 Stunden erhitzt. Das erste Natronkalkrohr zeigte eine Zunahme von 0,0006 g, das zweite eine solche von 0,0034 g. Dieser Blindwert wurde auch später immer wieder gefunden und scheint von einer Zersetzung der im Eisessig enthaltenen Verunreinigungen herzurühren.

Quantitative Bestimmung des durch Schwefelsäure abgespaltenen Kohlendioxyds und Kohlenoxyds.

Zur Bestimmung des durch Schwefelsäure abgespaltenen CO_2 und CO wurde die gleiche Apparatur wie zur Bestimmung der bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff entstehenden Gase benützt. Zur völligen Entfernung des entstehenden Schwefeldioxyds wurde zwischen Calciumchloridrohr und Natronkalkrohr ein mit granuliertem Bleidioxyd gefülltes U-Rohr eingeschaltet und im Ölbad auf 150—170° erhitzt.

Die Resultate der Bestimmungen sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengefaßt. Bei den Porphyrinen und Chlorophyllderivaten war in der Mehrzahl der Fälle die organische Substanz zum größten Teil unlöslich geworden; die näheren Angaben hierüber werden in der Dissertation Plötz veröffentlicht.

Hier sei nur kurz das Resultat der Häminbehandlung mit Schwefelsäure noch angeführt. Aus 0,3 g Hämin entstanden rund 0,2 g Abbaukörper, der gut krystallisiert war. Die Analysenwerte waren unstimmig; als jedoch die Krystalle einer zweiten Behandlung mit 85-proc. Schwefelsäure unterworfen waren, wobei nur wenig Kohlendioxyd entstand, hatte die Analyse folgende Ergebnisse:

5,420 mg Subst.: 11,770 mg CO_2, 2,495 mg H_2O. — 3,162 mg Subst.: 0,230 ccm N (20°, 716 mm). — 5,400 mg Subst.: 1,980 mg S.

$C_{34}H_{36}N_4O_{10}S$	Ber.	C 58,96	H 5,20	N 8,09	S 4,62
	Gef.	„ 59,23	„ 5,15	„ 7,98	„ 5,04.

Digitized by Google

Abspaltung von CO_2 und CO aus Hämin und Chlorophyllkörpern.

Substanz	Eisessig–HJ 100°		85-proc. H_2SO_4, 100°		85-proc. H_2SO_4, 150°	
	Mol CO_2	Mol CO	Mol CO_2	Mol CO	Mol CO_2	Mol CO
Ameisensäure	—[1]	etwas CO				
Malonsäure	—	—	—	—	0,66	—
Diäthylmalonsäure	Spuren	—			1,03	Spuren
2,3,4-Trimethylpyrrol-5-glyoxylsäureester	—	—	—	—		
2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-glyoxylester	1,01	—			1,6[2]	0,6
2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-glyoxylester	1	—	0,34[3]	—		
2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol	0,99	—	ca. 0,3	—		
2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol-5-glyoxylsäure					0,97 0,91	1,01 0,95
Bis-(2,4-Dimethylpyrryl)-keton	0,18	—			1,4	—
Bis-(2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrryl)-keton	0,6	—			1,56	0,5
5,5′,4-Äthyl-4′-propionsäure-3,3′-dimethyl pyrromethen	—	—			0,5	ca. 0,7
Iso-uroester					4,6	—
Mesoporphyrinester	—	Spuren			0,22	0,54
Hämin	—	—	—	—	0,5	0,4
Protoporphyrin					Spuren	—
Hämatoporphyrin					Spuren	etwas
Tetramethyl-hämatoporphyrin-eisensalz					Spuren	etwas
Mesoporphyrin					0,9	—
Mesohämin					1,0	0,5
Ätioporphyrin					0,2	—
Ätiohämin					0,43	—
Bilirubin	—	—			3,7	etwas
„Abbau-Krystalle a. Hämin“					1,2	—
Phyllocrythrin	—	Spuren			1,00	etwas
Phäophorbid a	0,87	—			0,65	0,74
Allom. Phäophorbid a	0,88	Spuren?				
Chlorin e	0,85	—	1,6	—	1,55	etwas
Phäoporphyrin a_6	0,57	—			2,28	etwas
Chloroporphyrin e_5					2,5	0,85
Chloroporphyrin e_3	—	—			0,7	0,5
Methylchlorophyllid	0,96	—				
Allom. Methylchlorophyllid	0,8	Spuren?				
Phylloporphyrin	—	—			Spuren	etwas
Rhodoporphyrin	0,88	—	0,25	—	0,4	—

[1]) — bedeutet, daß die Untersuchung mit negativem Erfolg durchgeführt wurde.

[2]) Mit 70-proc. H_2SO_4 bei 100° wurden 0,98 Mol CO_2 abgespalten.

[3]) „ 70-proc. „ „ 100° „ 0,54 „ „ „

Digitized by Google

Zur Kenntnis des Weihrauchöls;

von *A. Blumann* und *L. Schulz.*

[Aus dem Laboratorium der Vanillinfabrik G.m.b.H. Hamburg.]

(Eingelaufen am 30. Januar 1930.)

Über die Zusammensetzung des Weihrauchöls ist nur wenig bekannt; es besteht zum größten Teil aus Terpenen.[1]) Unter den für den Geruch sehr wichtigen höher siedenden Anteilen haben Fromm und Autin[2]) einen Stoff gefunden, welchen sie aus dem terpenfreien Olibanumöl gewannen und Olibanol nannten. Die Konstitution des Olibanols wurde von den genannten Forschern nicht aufgeklärt. Es wurde lediglich festgestellt, daß bei der Oxydation Pinononsäure entstand, weshalb Hedwig Kuh und Fr. Richter in dem von ihnen bearbeiteten Lehrbuch der Organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson[3]) es als dem *Verbenon* nahestehend bezeichneten.

Als wir jetzt die hochsiedenden Anteile des Weihrauchöls einer eingehenden Untersuchung unterwarfen, ergab sich die Richtigkeit dieser Vermutung. Es wurde einwandfrei festgestellt, daß nicht nur dieses Keton, sondern auch der zugehörige Alkohol *Verbenol* im Weihrauchöl enthalten ist, so daß der von Fromm und Autin Olibanol genannte Stoff als eine Mischung von Verbenon, Verbenol und anderen Terpenalkoholen angesehen werden kann, unter denen jedenfalls *d-Borneol* vorhanden ist. In Form seines Acetates wurde es von den erwähnten Forschern nachgewiesen.

Zur Herstellung des ätherischen Öles wurden 80 kg Olibanumharz mit Dampf destilliert. Dadurch wurden 6,675 kg ätherisches Öl gewonnen, welches sogleich im Vakuum fraktioniert wurde.

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, „Die ätherischen Öle", 2. Aufl., Bd. III, 124 (1916).

[2]) A. **401**, 253 (1913).

[3]) Bd. II, Teil IV, S. 72.

Digitized by Google

		d_{15}	α_D
I	5,750 kg	0,8645	+35° 30′
II	0,120	0,8700	+26 35
III	0,178	0,8825	+19 15
IV	0,114	0,9240	+16 25
V	0,197	0,9450	+18 05
VI	0,108	0,9440	+16 30
VII	0,151	0,9350	+ 4 35
VIII	0,058	0,947	− 2 35

Die Hauptmenge (Fraktion I) bestand aus fast reinem α-Pinen. Die Fraktionen II und III wurden nochmals destilliert, wobei in der Hauptsache Terpene und wenig Öl vom spezifischen Gewicht über 0,900 erhalten wurden, welches wir mit Fraktion 4—7 vereinigten. Dieses Gemisch, im wesentlichen aus Cadinen[1]) und sauerstoffhaltigen Verbindungen der Terpen- und Sesquiterpenreihe bestehend, zeigte eine Esterzahl von 24,72 und eine Acetylzahl von 134,4, bestand also zu mehr als der Hälfte aus nicht alkoholischen Stoffen.

450 g dieser vereinigten Fraktionen wurden mit 550 g Natriumsulfit und 406 g Natriumbicarbonat in 3,5 Liter Wasser 72 Stunden geschüttelt. Nachdem die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther extrahiert war, wurde sie mit Soda im Überschuß versetzt und mit Dampf destilliert.

Dadurch wurden 30 g Keton von $d_{15} = 0{,}979$, $\alpha_D = +153°$, Siedep.$_{765}$ 220—236° erhalten.

Das Keton wurde in das Semicarbazon übergeführt, welches mehrfach umkrystallisiert wurde. Durch Zerlegung desselben wurde das reine Keton (d_{15} 0,980, $\alpha_D = +172°40'$) gewonnen. Die Drehung ist also bei weitem nicht so hoch wie bei dem durch Autoxydation des Terpentinöls entstehenden d-Verbenon. Das Semicarbazon schmilzt bei 201,5—203°. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons eines Verbenons, welches durch Mischung von d- und l-Verbenon auf 174° Drehung gebracht worden war, lag ebenfalls bei 201—203°. Beide Semicarbazone gemischt, ergaben keine Schmelzpunktserniedrigung. Es ist also das im Olibanumöl vorkommende, mit Sulfit und Bicarbonat reagierende Keton mit Verbenon identisch.

Analyse des Semicarbazons:

4,313, 4,480 mg Subst.: 10,16, 10,48 mg CO_2, 3,14, 3,24 mg H_2O. — 4,424 mg Subst.: 0,784 ccm N (20°, 758 mm). — 3,89 mg Subst.: 0,686 ccm N (22°, 754 mm).

[1]) Wallach, A. 271, 297 (1892).

Digitized by Google

$C_{11}H_{17}ON_3$	Ber.	C 63,67	H 8,25	N 20,29
	Gef.	„ 64,22	„ 8,14	„ 20,40.
		„ 63,77	„ 8,13	„ 19,96.

Alkoholische Anteile: 400 g des indifferenten Öles ergaben bei der Vakuum-Destillation folgende Fraktionen:

			d_{15}	α_D
I	Siedep.$_{14}$ 70— 91°	29 g	0,904	+ 9° 10′
II	— 97	26	0,922	+ 8 10
III	—104	29	0,935	+ 8 25
IV	—105	42	0,946	+ 9 40
V	—106	37	0,949	+10 00
VI	—106	25	0,949	+10 00
VII	—113	32	0,947	+ 8 35
VIII	—124	50	0,940	+ 4 15
IX	—127	24	0,933	+ 0 45
X	—140	61	0,927	− 4 50
XI	—156	32	0,946	− 1 50

Fraktion III—VIII (200 g) Acetylzahl 154, wurden nach der für die Isolierung von Alkoholen so vorzüglich geeigneten Methode von O. Zeitschel[1]) mit 30 g Borsäure bei etwa 100 mm Vakuum längere Zeit auf 100° erhitzt. Sobald die Wasserabspaltung beendet war, wurden die nicht alkoholischen Bestandteile bei 3 mm bis 140° abdestilliert. Es wurden erhalten:

a) Nicht alkoholische Bestandteile:

		d_{15}	α_D
I	30 g	0,895	−20° 00′
II	68	0,907	+ 6 40
III	12	—	+ 2 00

b) Alkohole:

			α_D
I	10 g	Siedep.$_{12}$ 110—123°	+ 4° 40′
II	12	123—141	+ 5 40
III	7	141—162	+ 1 00
IV	2	162—204	−20 40

Wie aus den letzteren Zahlen hervorgeht, bestand das Alkoholgemisch in der Hauptsache nur noch aus Sesquiterpenen, wenig Terpenalkoholen und Sesquiterpenalkoholen. Die höchstsiedende Fraktion enthielt zweifellos den von

[1]) D.R.P. 444640.

Digitized by Google

H. Haensel[1]) als Olibanol bezeichneten Alkohol, was aus der ziemlich hohen Linksdrehung geschlossen werden kann.

Trotz größter Vorsicht war es nicht möglich gewesen, das Verbenol vor der Wasserabspaltung zu schützen. Das Borat des Verbenols hatte sich bereits während des Abdestillierens der nicht alkoholischen Anteile gespalten; der Geruch des entstandenen Kohlenwasserstoff-Gemisches ließ die Anwesenheit von Verbenen vermuten, worauf auch die Linksdrehung hindeutete. Nachdem die betreffende Fraktion längere Zeit mit Natrium gekocht und dann rektifiziert worden war, wobei sich die Eigenschaften aber kaum änderten, wurde sie in bekannter Weise in Chloroformlösung mit 1 Mol Brom versetzt.[2]) Nach dem Abdunsten des Chloroforms erstarrte aber das Bromid nicht und wurde auch in der Kältemischung nicht fest. Das Verbenen enthielt offenbar inaktiven Kohlenwasserstoff, wie aus der verhältnismäßig geringen Drehung hervorgeht. Reines l-Verbenen dreht weit höher. Es gelang aber trotzdem, das Bromid in fester Form zu erhalten, nachdem es in Petroläther-Lösung mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton abgekühlt war. Der nunmehr erhaltene Krystallbrei wurde auf einen mit Kohlensäureschnee gekühlten Tonteller gebracht, worauf es mit Leichtigkeit gelang, das Bromid in reiner Form zu isolieren. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 71—72° und gab mit reinem Verbenen-dibromid (aus l-Verbenen hergestellt), keine Schmelzpunktserniedrigung.

Damit war bewiesen, daß d-Verbenol im Weihrauchöl enthalten ist. Die Bezeichnung Olibanol läßt sich also für das Gemisch dieses Alkohols mit Verbenon (und Terpenalkoholen?) nicht aufrecht erhalten. Sie kann nur noch für das von H. Haensel gewonnene Produkt Anwendung finden.

[1]) C. 1908, I, 1857; 1908, II, 1437. [2]) B. 54, 890 (1921).

Berichtigung.

A. 477, Seite 85, Zeile 6 von oben lies: „diastereomeren“ statt „enantiomeren.

(Abgeschlossen am 21. Februar 1930.)

Digitized by Google